

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E SISTEMAS INTELIGENTES

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA LPCVD VERTICAL PARA
OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE SILÍCIO POLICRISTALINO**

Ricardo Cotrin Teixeira
Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Tese de Mestrado

Campinas – SP Brasil
2001

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E SISTEMAS INTELIGENTES

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA LPCVD VERTICAL PARA OBTENÇÃO DE
FILMES FINOS DE SILÍCIO POLICRISTALINO**

Ricardo Cotrin Teixeira
Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Eletrônica, Optoeletrônica e Microeletrônica

Campinas – SP Brasil
2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T235i

Teixeira, Ricardo Cotrin.

Implementação de um sistema LPCVD vertical para obtenção de filmes finos de silício policristalino / Ricardo Cotrin Teixeira. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Ioshiaki Doi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Silício. 2. Deposição química de vapor. 3. Filmes finos. I. Doi, Ioshiaki. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES E SISTEMAS INTELIGENTES

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA LPCVD VERTICAL PARA OBTENÇÃO DE
FILMES FINOS DE SILÍCIO POLICRISTALINO**

Ricardo Cotrin Teixeira

Tese de Mestrado defendida e aprovada em 05 de julho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Edson Moschin
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - UNICAMP

Dr.^a. Maria Beny Pinto Zakia
Centro de Componentes Semicondutores - UNICAMP

Prof. Dr. Ioshiaki Doi
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - UNICAMP

Prof.^a. Dr.^a. Mônica Alonso Cotta
Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP

Prof. Dr. Peter Jurgen Tatsch
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - UNICAMP

Dedicatória:

Dedico este trabalho a meus pais, Anita e Mário, e a meus irmãos, Juliana, Eduardo e Luciana.

Agradecimentos:

Registro um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Ioshiaki Doi, e ao funcionário e amigo Eduardo A. Zambotti, pelo apoio e dedicação além do que lhes eram exigidos.

Este trabalho não poderia ter terminado sem a ajuda de diversas pessoas e instituições às quais presto minha homenagem:

- Ao Prof. Dr. Jacobus W. Swart (FEEC – UNICAMP), pela oportunidade oferecida;
- Dr.^a Maria B. P. Zakia (CCS – UNICAMP) e ao Dr. José A. Diniz, (CCS – UNICAMP) pelo apoio e proveitosas discussões acerca do trabalho sendo desenvolvido;
- Ao CCS – UNICAMP, pela cessão da infra-estrutura;
- A todo o corpo de funcionários do Centro de Componentes Semicondutores, pela estrutura auxiliar, sem o qual este trabalho não seria possível.
- A Dailto Silva (IG – UNICAMP), pelas medidas de Espectroscopia Micro-Raman;
- Ao Prof. Dr. Lisandro P. Cardoso (IFGW – UNICAMP), pelas medidas de Difração de Raios-X;
- À Prof.^a Dr.^a Mônica A. Costa (IFGW – UNICAMP), pelas medidas de Microscopia de Força Atômica;
- Ao Dr. Stanislav Moshkalyov (CCS – UNICAMP) e à doutoranda Cláudia R. Betanzo (FEEC – UNICAMP), pelo processo de corrosão das amostras;
- Às agências FAPESP e CAPES, pelo apoio financeiro cedido ao projeto.

Entender é parede; procure ser uma árvore.

Manoel de Barros

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	2
I.2 - OBJETIVO DO TRABALHO	2
I.3 - APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	3
CAP. 1 - SILÍCIO POLICRISTALINO Características e Aplicações	4
1.1 - VANTAGENS DO SILÍCIO POLICRISTALINO	4
1.1.1 - INTERFACE MAIS ESTÁVEL	4
1.1.2 - ESTRUTURAS AUTO-ALINHADAS	5
1.1.3 - CONTROLE DA TENSÃO DE LIMIAR (V_T)	6
1.1.4 - PLANO EXTRA DE INTERCONEXÃO	6
1.2 - RESISTIVIDADE DO SI-POLI	7
1.3 - APLICAÇÕES	10
1.3.1 - PORTAS MOS	10
1.3.2 - RESISTORES	11
1.3.3 - TRANSISTORES BIPOLARES	11
1.3.4 - TRANSISTORES DE FILMES FINOS	12
1.3.5 - SISTEMAS MICRO-ELETRO-MECÂNICOS (MEMS)	12
1.3.6 - CÉLULAS SOLARES	13
CAP. 2 - DEPOSIÇÃO DO SILÍCIO POLICRISTALINO POR CVD	14
2.1 - DEPOSIÇÃO A PARTIR DE SILANA (SiH_4)	14
2.2 - DEPOSIÇÃO POR OUTROS COMPOSTOS	17

2.3 - TEORIA DA CAMADA LIMITE	17
2.4 - PROCESSO DE NUCLEAÇÃO	20
2.5 - FORMAS DE OBTENÇÃO DO SI-POLI	22
2.5.1 - CRISTALIZAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPC)	22
2.5.2 - DEPOSIÇÃO DIRETA DO SI-POLI	24
2.6 - TIPOS DE REATORES	25
2.7 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS SOBRE O PROCESSO CVD	28
2.7.1 - SUPERFÍCIE DE DEPOSIÇÃO	29
2.7.2 - GÁS DE ARRASTE	30
2.7.3 - TEMPERATURA	30
2.7.4 - PRESSÃO TOTAL	31
2.7.5 - PRESSÃO PARCIAL	33
2.7.6 - DOPANTES	33
<i>CAP. 3 - COMPOSIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO VERTICAL</i>	35
3.1 - CÂMARA DE REAÇÃO	36
3.2 - CONJUNTO MOTOR GERADOR	38
3.3 - SISTEMAS DE CONTROLE	39
3.4 - LINHAS DE GÁS	43
3.5 - LAVADOR DE GASES	45
<i>CAP. 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO</i>	47
4.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.2 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO	49
4.2.1 - TEMPERATURA	49
4.2.2 - PRESSÃO	60
4.2.3 - QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO	67
4.2.4 - QUANTIDADE DE SILANA (Pressão Parcial)	71
4.3 - RESISTIVIDADE DAS AMOSTRAS	73

4.4 - ESPESSURA DO FILME E TAXA DE DEPOSIÇÃO	76
<i>CAP. 5 - CONCLUSÕES</i>	78
5.1 - TRABALHOS FUTUROS	79
<i>CAP. 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura auto-alinhada com Si-poli. A área de sobreposição(L) responsável pela capacitância parasitária é muito maior no transistor de Al (a) do que no de Si-poli (b)	5
Figura 1.2: Variação de V_t com a espessura do óxido e dopagem. [3]	6
Figura 1.3: Variação da resistividade vs. concentração de dopantes, mostrando a queda abrupta na faixa de 10^{18} cm^{-3} [5].	7
Figura 1.4: Esquema de bandas utilizado por Seto [3] para a explicação qualitativa da resistividade do Si-poli. A posição do nível de Fermi é apenas para referência, e seu valor muda de acordo com a concentração de dopantes.	9
Figura 2.1: Representação esquemática do contorno da Camada limite, de altura $\delta(x)$ em um reator vertical (a) e em um reator horizontal (b).	19
Figura 2.2: Taxa de Reação (R) em função do inverso da Temperatura. Na região limitada por taxa de reação o valor de R varia rapidamente e a inclinação da curva fornece o valor de E_a (1,4 – 1,9 eV). Na região onde o processo CVD é limitado por transporte de massa a variação de R é mais lenta.	20
Figura 2.3: Formação do filme por CVD.	26
Figura 3.1: Diagrama esquemático da montagem experimental do Reator Vertical PMC 200	35
Figura 3.2: Câmara de Reação do Reator Vertical. (a) equipamento em funcionamento. (b) esquemático	37
Figura 3.3: Diagrama esquemático da malha hidráulica de refrigeração da Câmara de Reação	37
Figura 3.4: Detalhe mostrando a alteração efetuada na forma de sustentação do suscepter de grafite devido às constantes quebras no ponto de solda de quartzo.	38
Figura 3.5: Ligação do Motor-Gerador ao Reator Vertical para aquecimento do suscepter	39
Figura 3.6: Exemplo de programa utilizado para processo CVD no Reator Vertical	41
Figura 3.7: Circuito de controle de Temperatura do Reator Vertical	42
Figura 3.8: Linhas de gás do “console”	45
Figura 3.9: Lavador de gases do Reator Vertical. (a) lavador em funcionamento. (b) esquemático	46
Figura 4.1: Espectro Raman de um filme amorfo (abaixo) e policristalino (acima) depositado no Reator Vertical LPCVD.	50
Figura 4.2: Espectro Raman de filmes de Si-poli obtidos em atmosfera de 100% de SiH_4 (a) e SiH_4 diluída (b) tendo a temperatura de deposição como parâmetro.	50
Figura 4.3: Espectros XRD de algumas amostras obtidas à temperatura de 800 e 850 °C. Os valores entre parênteses indicam o tamanho de grão estimado pela Fórmula de Scherrer.	53
Figura 4.4: Micrografias AFM indicando a variação da rugosidade em função da temperatura. A escala vertical nas figuras (a) e (c) é que nas figuras (b) e (d) em uma ordem de grandeza menor	57
Figura 4.5: Geometria das superfícies <110>(esquerda) e <111>(direita) do cristal de silício (Estrutura de Diamante). Os círculos menores representam átomos nas camadas inferiores, os círculos claros são átomos de superfície, os escuros são átomos adsorvidos e os com centro em contraste encontram-se um plano acima dos demais. As letras A e B representam átomos estáveis e a serem incorporados ao núcleo, respectivamente. [21]	59

- Figura 4.6: Variação do espectro Raman em função da Pressão em atmosfera de 100% de silana (a) e silana diluída (b). Pressões muito baixas ou muito altas levaram a perda de qualidade do filme depositado. 61
- Figura 4.7: Detalhe da Câmara de Reação mostrando o fluxo de gases em seu interior. No Reator Vertical, o fluxo dos gases reagentes ocorre de forma bastante diferente aos fornos horizontais convencionais. 62
- Figura 4.8: Análise Raman e XRD indicando mudanças devido à variação de pressão. Apesar de ser mais sensível à formação de uma estrutura cristalina, a análise Raman (a) não indica as variações na estrutura interna do filme depositado, possível através de XRD (b). Os valores entre parênteses em (b) indicam o tamanho de grão calculado pela Fórmula de Scherrer. 63
- Figura 4.9: Micrografias AFM mostrando a variação da rugosidade em função da pressão em atmosfera de 100% de SiH_4 . A escala vertical em (a) é uma ordem de grandeza maior que (b) 66
- Figura 4.10: Micrografias AFM das amostras depositadas, mostrando a variação da rugosidade em função da Pressão de deposição. A escala vertical é menor que figura (a). 67
- Figura 4.11: Espectros Raman indicando a influência da Quantidade de Hidrogênio sobre a qualidade do filme de Si-poli. 68
- Figura 4.12: Variação da morfologia do filme depositado em função de QH_2 . O espectro XRD (a) mostra a variação no tamanho dos grãos em cada direção. A variação nas direções de crescimento é melhor visualizada com as intensidades normalizadas (b). 70
- Figura 4.13: Micrografias AFM das amostras depositadas, indicando a variação da rugosidade RMS em função da Quantidade de Hidrogênio para as amostras H14 (a) e H22 (b). 71
- Figura 4.14: Influência da Quantidade de SiH_4 sobre a deposição de Si-poli. Entre parênteses estão dispostos os valores da Pressão Parcial de silana (P_{Si}) para cada processo. 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Faixas de trabalho dos parâmetros empregados na deposição de Si-poli por LPCVD no Reator Vertical	48
Tabela 4.2: Variação da qualidade do filme em função da temperatura no Reator Vertical de acordo com os resultados Micro-Raman.	52
Tabela 4.3: Variação do tamanho do grão e intensidade do sinal de XRD em função da temperatura. Os valores de “int” representam a intensidade normalizada em relação a um filme padrão de orientação randômica [1, 60].	54
Tabela 4.4: Rugosidade das amostras de Si-poli medidas por AFM em função da temperatura.	58
Tabela 4.5: Variação da qualidade do filme segundo os resultados Raman, em função da Pressão Total no Reator Vertical.	64
Tabela 4.6: Variação do tamanho grão, intensidade do sinal de XRD e rugosidade em função da Pressão utilizada no processo LPCVD; os valores de “int” representam a intensidade relativa normalizada para um filme padrão de orientação randômica [1, 60].	64
Tabela 4.7: Variação da qualidade do filme em função da Quantidade de Hidrogênio no Reator Vertical de acordo com Espectroscopia Micro-Raman.	69
Tabela 4.8: Relação entre Resistividade de Folha e tamanho de grão para filmes dopados com Fósforo.	74
Tabela 4.9: Relação entre Resistividade de Folha e tamanho de grão para filmes dopados com Arsênio.	75
Tabela 4.10: Espessura e Taxa de Deposição de filmes de Si-poli obtidos em diversas condições de processo no Reator Vertical.	76

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados obtidos com a instalação de um Reator Epitaxial Vertical a pressão atmosférica e sua adaptação para o processo de Deposição Química em fase de Vapor a pressões reduzidas (LPCVD – *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). O equipamento utilizado é um reator vertical modelo PMC-200 da Phoenix Materials Corporation projetado para crescimento de filmes epitaxiais de silício monocristalino que se encontrava desativado e foi reaproveitado a fim de obtermos filmes finos de silício policristalino (Si-poli) visando aplicação em estruturas MOS. A fonte de silício utilizada para o processo LPCVD foi o gás silana (SiH_4), em atmosferas com e sem diluição por hidrogênio (H_2), ambos em grau eletrônico. Os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho são: Temperatura, Pressão Total, Quantidade de Hidrogênio e Quantidade de Silana.

As amostras depositadas foram caracterizadas quanto à cristalinidade do filme por Espectroscopia Micro-Raman, quanto à morfologia (tamanho de grão e orientação cristalina preferencial), por Difração de Raios-X e quanto à superfície (rugosidade rms), por Microscopia de Força Atômica. A taxa de deposição foi calculada medindo-se, por perfilometria, o degrau construído através de corrosão por plasma de SF_6 e dividindo este valor pelo tempo de deposição. Para caracterização elétrica, utilizamos os valores de resistência de folha (R_s) obtidos através da Técnica de Quatro Pontas em amostras implantadas com Fósforo (P) e Arsênio (As) e recozidas em um forno de Processo Térmico Rápido (RTP – *Rapid Thermal Processing*).

Os resultados mostram que os filmes de Si-poli podem ser depositados em uma larga faixa de condições de processo. As amostras obtidas são de boa qualidade cristalina, com grãos de tamanho em torno de 600 – 700 Å e taxas de deposição relativamente altas, da ordem de 60 – 80 nm/min. A caracterização elétrica indica que as amostras dopadas com P possuem resistência de folha na faixa de 20 – 50 Ω/sq (Ω per *square*), valores adequados para aplicações em estruturas MOS. As amostras dopadas com As, porém, apresentaram valores de R_s bem maiores, acima de 400 Ω/sq .

ABSTRACT

This work presents the results obtained by the installation of an Atmospheric Pressure Vertical Epitaxial Reactor and its adaptation for Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) process. The equipment used is a disabled PMC-200 model vertical reactor from Phoenix Materials Corporation originally designed for the growing of epitaxial Silicon thin films that was rebuilt and adapted to obtain thin films of Polycrystalline Silicon (poly-Si) for application in MOS structures. Silicon source used for the LPCVD process was Silane gas (SiH_4), with or without dilution in Hydrogen (H_2), both in electronic grade. The deposition parameters used in this work are: Temperature, Total Pressure, Amount of Hydrogen and Amount of Silane.

The deposited samples have been characterized by Micro-Raman Spectroscopy, by X-Ray Diffraction and by Atomic Force Microscopy in order to analyze their crystallinity, morphology (grain size and preferred orientation) and the surface roughness. The deposition rate was estimated from the thickness of the samples, measured by profilometer in steps produced by SF_6 plasma etching process. For electrical characterization we used sheet resistance values (R_s) obtained by Four-Point Probe method in P- and As-implanted samples annealed in a Rapid Thermal Processing (RTP) furnace.

The results show that poly-Si thin films can be obtained in a wide range of process conditions in a high deposition rate, of the order of 60 – 80 nm/min. The obtained samples are of good crystalline quality, with grains size of about 600–700 Å. Electrical characterization data show that the P-doped samples have sheet resistance in the 20 – 50 Ω/sq range, suitable for application in MOS structures. As-doped samples, however, presented very larger R_s values, higher than 400 Ω/sq .

I - INTRODUÇÃO

O silício policristalino (Si-poli) é um material empregado industrialmente desde a década de 70 na área de microeletrônica. Atualmente, ele é utilizado em vários tipos de dispositivos e se apresenta como um dos materiais de maior importância na indústria microeletrônica. Entre as aplicações, o seu uso abrange portas MOS, sua principal aplicação; resistores; estruturas de isolamento; TFT's (*Thin Film Transistors*); MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*); células solares, entre outras. Essa variedade de aplicações reside na possibilidade de se alterar as características físicas e/ou elétricas do Si-poli quer por diferentes equipamentos e condições de crescimento, quer por processos de dopagem dos filmes obtidos.

Os filmes de Si-poli normalmente são obtidos em reatores que utilizam o processo CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Por se tratar de um processo relativamente simples, existem inúmeras configurações deste equipamento, que utilizam diferentes formas de aquecimento como resistências, indução por RF, Plasma, etc., assim como diferentes parâmetros de processo e gases portadores de silício e de arraste. Cada configuração de um reator CVD apresenta suas características próprias e os filmes de Si-poli obtidos, apropriados para um ou outro tipo de aplicação, conforme as características morfológicas necessárias.

A exigência de filmes de melhor qualidade levou o mercado a utilizar os reatores do tipo LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) como a melhor alternativa para a deposição de filmes finos de Si-poli, obtidos inicialmente à pressão atmosférica. A redução da pressão possibilita a formação de cristais com uma rede cristalina de melhor qualidade e menor quantidade de impurezas incorporadas ao filme, além de garantir uma boa cobertura de degrau em estruturas multiníveis.

I.1 - JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A instalação de um reator LPCVD para Si-poli no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), visa à substituição do alumínio nos atuais processos MOS disponíveis no laboratório. Esta troca permitirá melhorar consideravelmente a qualidade dos dispositivos microfabricados devido aos seguintes fatores:

- A interface formada com o óxido de silício (SiO_2), dielétrico mais comumente usado em microeletrônica, é de melhor qualidade;
- Compatibilidade com os processos de alta temperatura, necessários para microfabricação de dispositivos;
- Junções mais rasas para regiões de fonte e dreno de um transistor MOS;
- Maior durabilidade dos dispositivos construídos devido à eliminação do efeito de eletromigração e formação de *spikes* que ocorrem com o metal;
- Uso de estruturas auto-alinhadas, que permitirão o uso de óxidos mais finos na região de porta, redução de capacitâncias parasitárias e aumento do grau de integração. Estes fatores permitirão que os dispositivos construídos sejam mais velozes.

Além da melhora das tecnologias já disponíveis nos laboratórios do CCS, os filmes de silício policristalino possibilitam a implementação de outras novas como estruturas para MEMS, além de que o reator pode também ser utilizado na obtenção de outros materiais como o silício epitaxial e ligas como Si-Ge.

I.2 - OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho consiste em instalar um REATOR CVD VERTICAL (Reator Vertical), projetado inicialmente para crescimento de filmes epitaxiais de silício

à pressão atmosférica, efetuar a sua adaptação e implementação, a fim de possibilitar a obtenção de filmes de silício policristalino a baixas pressões.

O processo LPCVD foi caracterizado de acordo com a pressão, temperatura e fluxo de gases empregados para a deposição de filmes de silício policristalino.

As amostras depositadas foram analisadas por Espectroscopia Micro-Raman, Microscopia de Força Atômica, Difração de Raios-X e técnica de quatro pontas, para a verificação das características estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes obtidos.

1.3 - APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 6 capítulos, sendo este capítulo identificado por I, de introdução, onde apresentamos as justificativas e os objetivos deste trabalho.

No capítulo 1 fazemos uma revisão sobre o filme de Si-poli, descrevendo as suas vantagens, comportamento elétrico e suas principais aplicações.

No capítulo 2 descrevemos o processo CVD de uma maneira geral, discutindo as influências dos diversos parâmetros sobre o filme obtido.

No capítulo 3 apresentamos as principais características do nosso sistema CVD e no capítulo 4, os resultados, dados de análises das caracterizações efetuadas e as discussões a respeito das propriedades observadas nos filmes obtidos neste reator.

E, finalizando, no capítulo 5, apresentamos as conclusões deste trabalho e sugestões sobre trabalhos futuros que podem ser feitos a respeito da deposição de Si-poli, bem como em relação a utilização do reator implementado.

CAP. 1 - SILÍCIO POLICRISTALINO

Características e Aplicações

O silício policristalino (Si-poli) é hoje um material bastante conhecido e de grande uso na área de microeletrônica. Utilizado desde a década de 70 [1-2,4], a sua importância e variedade de aplicações pode ser notada pela grande quantidade de publicações existentes, tanto em relação ao filme propriamente dito assim como de suas características morfológicas e elétricas.

Entre as aplicações do Si-poli, a que mais se destaca é o seu uso em estruturas MOS, em substituição ao metal (alumínio) na região de porta de transistores [1]. Como esta é a aplicação primeira que temos interesse, apresentamos nos itens a seguir as características do Si-poli direcionadas para esta finalidade.

1.1 - VANTAGENS DO SILÍCIO POLICRISTALINO

1.1.1 - INTERFACE MAIS ESTÁVEL

O alumínio depositado sobre o óxido de silício corrói a interface entre eles formando Al_2O_3 . Este novo óxido altera as características do dispositivo como a tensão de limiar e tensão de ruptura do dielétrico [1]. O mesmo problema se verifica na região de fonte e dreno, onde o alumínio corrói o Si-mono levando à formação de *spikes*. Estas falhas comprometem o desempenho podendo até mesmo, em casos críticos, destruir o dispositivo.

O uso de silício policristalino em substituição ao Al elimina estes problemas, aumentando a durabilidade do transistor em até quatro ordens de grandeza. Na região de fonte e dreno há duas melhoras significativas. A primeira; sem o risco de formação de *spikes*, as junções podem ser mais rasas, melhorando o desempenho do dispositivo. Em segundo lugar, o Si-poli pode ser usado como fonte de difusão para dopagem das

regiões ativas. Os dopantes são implantados na camada de Si-poli e então difundidos para formar junções de fonte e dreno com melhor estrutura cristalina [10].

1.1.2 - ESTRUTURAS AUTO-ALINHADAS

As estruturas auto-alinhadas reduzem em grande parte a capacitância parasitária no transistor MOS e outras estruturas passíveis desta técnica [1,3]. Estas capacitâncias se devem à necessidade da região de porta sobrepor toda a região de canal, ligando a fonte e o dreno para o bom funcionamento do transistor. Como na tecnologia de Al as regiões ativas devem ser dopadas antes da formação do óxido de *gate*, existe a necessidade da existência de uma região do *gate* sobreposta à borda das regiões ativas, a fim de assegurar a cobertura por Al de toda a extensão do canal e o funcionamento do dispositivo.

O uso de Si-poli permite que a área de porta seja definida antes das regiões ativas, ao contrário da tecnologia de Al. Fonte e dreno são abertos através da camada de Si-poli e a dopagem das regiões ativas é feita simultaneamente à região de porta. Com isso, os problemas de alinhamento são minimizados e um menor número de máscaras se faz necessário.

Como as regiões dopadas são submetidas a uma menor quantidade de processos térmicos, as junções formadas podem ser mais rasas, permitindo maiores velocidades de operação dos transistores e melhor aproveitamento dos dispositivos produzidos. A exclusão das áreas de superposição também possibilita um aumento no grau de integração dos dispositivos (figura 1.1) [1,3].

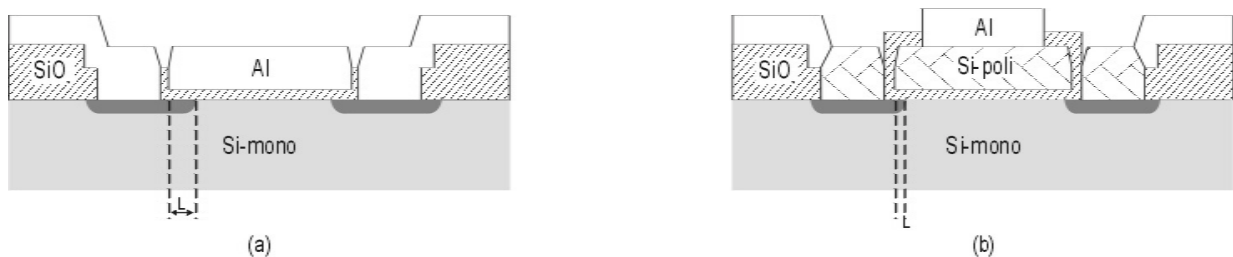


Figura 1.1: Estrutura auto-alinhada com Si-poli. A área de sobreposição(L) responsável pela capacitância parasitária é muito maior no transistor de Al (a) do que no de Si-poli (b)

1.1.3 - CONTROLE DA TENSÃO DE LIMIAR (V_T)

A dopagem do Si-poli altera a função trabalho do material, a posição do nível de Fermi e, conseqüentemente, a diferença de função trabalho metal-semicondutor (Φ_{MS}), utilizada no cálculo da Tensão de Limiar do transistor MOS (para o Al a função trabalho tem valor fixo de 4,1 eV). Enquanto na tecnologia de Al o V_T é definido pela espessura do óxido de porta, no caso do Si-poli, o valor da tensão de limiar pode ser variado por mais de 0,5 V, apenas alterando a dopagem da porta (figura 1.2) [3].

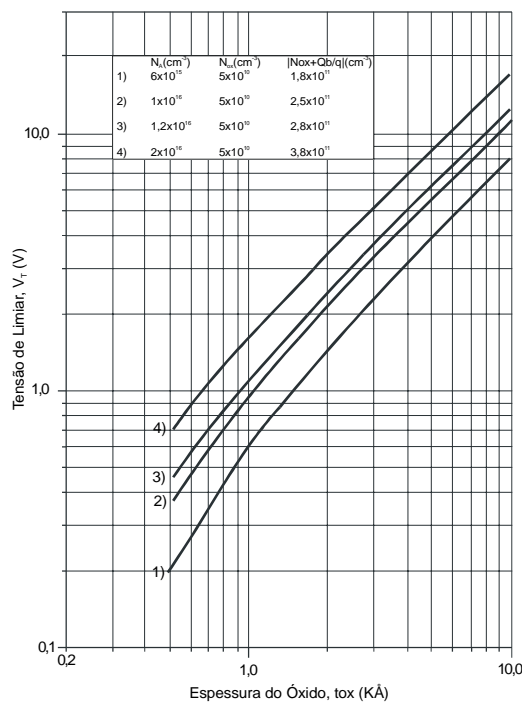


Figura 1.2: Variação de V_t com a espessura do óxido e dopagem. [3]

1.1.4 - PLANO EXTRA DE INTERCONEXÃO

O Si-poli, mesmo altamente dopado, ainda apresenta uma resistividade alta quando comparado ao Al. Mesmo com a concentração máxima de dopantes eletricamente ativos, a resistividade do Si-poli é da ordem de $400 \mu\Omega\text{-cm}$, muito maior que a resistividade de $3 \mu\Omega\text{-cm}$ do alumínio [1]. Desta forma, em projetos de circuitos integrados, o uso do metal não pode ser totalmente descartado.

Assim, com a utilização de dois materiais condutores no circuito, dispomos de dois planos de interconexão para os dispositivos, o do Si-poli e o do Al, o que permite a

construção de circuitos mais complexos e oferece uma flexibilidade muito maior para os projetistas de integrados.

1.2 - RESISTIVIDADE DO SI-POLI

A propriedade do Si-poli que mais interessa para a sua utilização na microeletrônica é, sem dúvida nenhuma, a resistividade e sua dependência com a concentração de dopantes.

A dopagem pode ser feita através de três processos: dopagem *in-situ* durante o crescimento do filme, por difusão e/ou por implantação iônica após o filme já crescido [4]. Esta última forma de dopagem é o método mais utilizado atualmente devido ao melhor controle que ela oferece sobre a quantidade de dopantes inseridos nos filmes.

A resistividade do Si-poli dopado por implantação iônica possui uma peculiaridade no seu comportamento [4-8], a qual pode ser observada pelo gráfico da variação da resistividade em função da concentração de dopantes (figura 1.3). Ao contrário do Si-mono, que tem uma dependência quase linear da resistividade em relação à concentração de dopantes [6-8], o Si-poli apresenta uma queda abrupta na faixa de dopagem entre 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} .

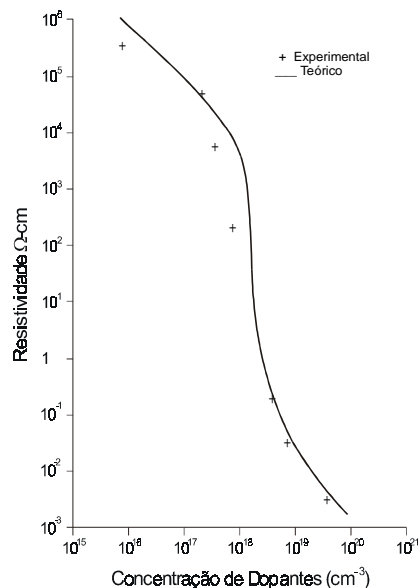


Figura 1.3: Variação da resistividade vs. concentração de dopantes, mostrando a queda abrupta na faixa de 10^{18} cm^{-3} [5].

Seto [5] explica o comportamento apresentado na figura (1.3) a partir de um modelo de estrutura de bandas. Segundo ele, a região amorfa de contorno de grão possui um grande número de defeitos, gerados por ligações químicas incompletas, capazes de aprisionar portadores (*trapping states*, E_t). Além de diminuir o número de portadores livres para condução de corrente, a região amorfa se torna eletricamente carregada, criando uma barreira de potencial que dificulta ainda mais a condutividade do Si-poli. Os portadores aprisionados criam uma região de depleção (W_g) que, dependendo do tamanho do grão e quantidade de dopantes, pode tomar toda a região cristalina. A queda abrupta na resistividade está relacionada com o preenchimento dos estados intermediários conforme portadores são acrescentados, via dopagem, e ocupam estas ligações livres na região amorfa. Com a saturação destes estados, é possível a formação de portadores livres o que reflete na queda da resistividade verificada.

Em trabalho recente com Si-poli hidrogenado Zhou *et al.* [9], verificaram experimentalmente a existência de ligações livres nas regiões amorfas e de portadores livres na região cristalina do material, o que embasa a hipótese sugerida por Seto em 1975 [5].

A estrutura de bandas proposta por Seto é apresentada na figura (1.4). Nesta figura estão representadas as bandas de valência (E_v) e de condução (E_c) para portadores de cargas positivas (lacunas) em um grão de largura D . Os portadores podem fluir de um grão para outro de três diferentes formas [6]. A primeira, sobre a barreira de potencial ϕ , formada na região de contorno do grão pelas cargas absorvidas. Esta barreira tem espessura de alguns ângstrons, equivalente à espessura da região amorfa entre os grãos (δ). O movimento dos portadores que se deslocam sobre esta barreira representa a maior parte da corrente formada na faixa de dopagem onde ocorre a queda abrupta na resistividade ($10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Uma segunda forma é o transporte devido ao tunelamento através da barreira de potencial ϕ e sobre a barreira de depleção qV_g , responsável por mais da metade da corrente nas faixas de alta e baixa dopagem. Nestas faixas a resistividade tem uma dependência menor com a concentração de dopantes e se assemelha ao comportamento apresentado pelo Si-mono.

O tunelamento através da barreira de potencial qV_g é a terceira forma de transporte e sua contribuição é bastante pequena para todas as faixas de dopagem. Embora o seu valor não exceda 20% da corrente total, ela pode ser maior que a corrente formada pela condução sobre a barreira ϕ a altas concentrações em determinadas condições de temperatura.

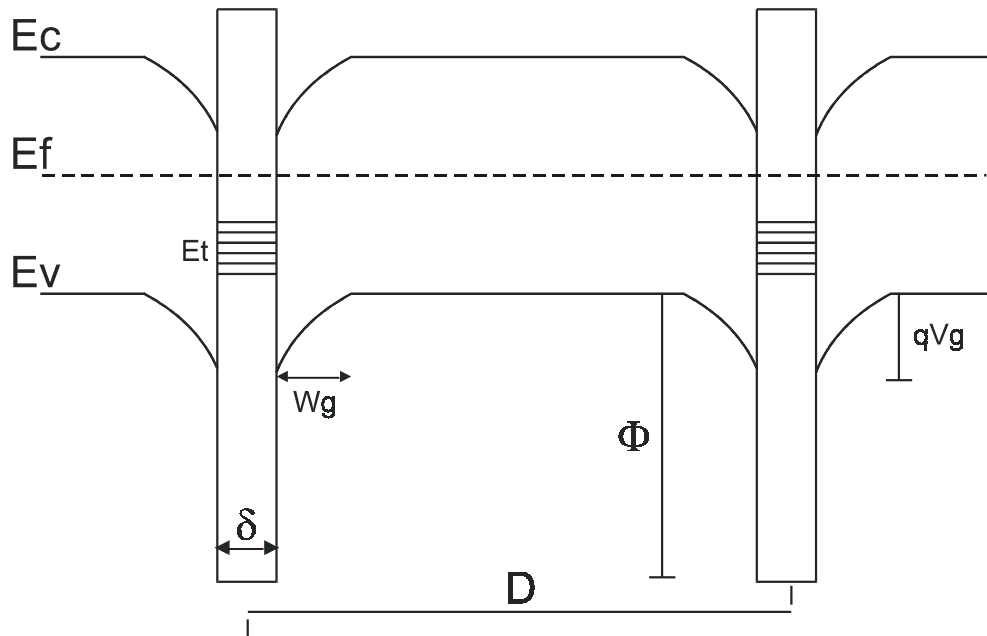


Figura 1.4: Esquema de bandas utilizado por Seto [3] para a explicação qualitativa da resistividade do Si-poli. A posição do nível de Fermi é apenas para referência, e seu valor muda de acordo com a concentração de dopantes.

O tamanho do grão, por sua vez, não chega a ter uma influência tão forte, causando um deslocamento da curva apresentada na figura (1.3), apresentando resistividades menores para filmes com grãos maiores [5-8]. Esta influência é mais visível na região de baixa dopagem, na faixa de 10^{16} cm^{-3} , onde a resistividade pode diminuir mais de uma ordem de grandeza [6-8]. Quanto maior o tamanho dos grãos, maior é a área cristalina e o seu comportamento se aproxima das características do Si-mono, que possui uma resistividade menor.

Estudos recentes feitos por Smith *et al.* [10] em filmes obtidos a baixas temperaturas apontam para um modelo de condução que ocorre no *band gap* do Si-

poli entre estados localizados próximos ao nível de Fermi (*hopping states*). Em temperaturas mais elevadas, estes estados se localizam próximos à borda da banda de condução e são chamados de *extended states*. Este modelo apresenta ainda dependências com a espessura do filme e tempo de recozimento para cristalização em fase sólida.

1.3 - APLICAÇÕES

1.3.1 - PORTAS MOS

A aplicação mais extensiva do Si-poli é como material para construção de portas MOS para transistores de efeito de campo, grandemente beneficiada pela estrutura auto-alinhada [1]. Este tipo de estrutura permite que os dispositivos sejam construídos com um menor número de máscaras e menos processos térmicos simplificando, com isso, as etapas do processo. Além disso, as capacitâncias parasitárias são reduzidas e o grau de integração do circuito, aumentado [1,3].

Além da estrutura normal do transistor, a construção de *floating gate* é bastante utilizada em células de memória e EEPROM's. Estes dispositivos funcionam como transistores MOS comuns, mas utilizam uma dupla camada de Si-poli separadas por óxido para a região de porta, onde a camada superior atua como capacitor, gerando o acúmulo de carga na camada inferior que funciona como *gate* propriamente dito.

Na faixa submicrométrica, até mesmo transistores quânticos (*quantum dot transistors*) [11] operando com canal de silício epitaxial na faixa de alguns poucos nanômetros, podem ser construídos.

As portas de Si-poli formado a partir de cristalização em fase sólida são utilizadas como material resistente à radiação, apresentando menor formação de estados de interface do que o Si-poli por deposição direta [12].

O Si-poli utilizado na construção de portas também pode ser utilizado para a interconexão entre dispositivos. Neste caso, forma-se um plano adicional, de Si-poli, ao plano do alumínio [1,3].

1.3.2 - RESISTORES

O Si-poli permite a construção de resistores com valores da ordem de $10^{10} \Omega$ sem muitas dificuldades, controlando o nível de dopagem utilizado. Este dispositivo é usado principalmente em células SRAM e permitem ainda a redução da área utilizada pela célula, pois podem ser construídos sobre os transistores que controlam o bit de armazenamento [1].

O controle de dopagem fornece uma faixa de trabalho bastante ampla de uso para os resistores de Si-poli, cuja resistividade pode variar nove ordens de grandeza [7]. O problema em utilizar este material é que estruturas muito pequenas não podem ser usadas porque as regiões de contorno, amorfas, facilitam a migração de dopantes. Como os dopantes se apresentam em grande quantidade nas extremidades para formação de contato ôhmico, o seu deslocamento para o interior do resistor cria um caminho de baixa resistência e pode danificar o dispositivo [1].

Para o bom desempenho do resistor em circuitos analógicos é necessária que o dispositivo apresente uma baixa dependência térmica, o que pode ser obtido pela dopagem de 2 elementos, como Fósforo e Arsênio [13]. Estes dispositivos apresentam variação de aproximadamente 1% no valor absoluto da resistência para uma variação de temperatura superior a 100°C .

1.3.3 - TRANSISTORES BIPOLARES

De forma análoga ao transistor MOS, um transistor bipolar fabricado com Si-poli tem um ganho considerável de desempenho. O seu uso diminui as correntes reversas que degradam o desempenho do dispositivo e com isso, aumentar o ganho em até 40 vezes. Normalmente o Si-poli é usado como emissor, mas pode ser empregado em todas as regiões do componente bipolar ou como intermediário entre a região ativa e o contato metálico [1].

O Si-poli também pode ser utilizado como máscara, permitindo o uso de estruturas auto-alinhadas, o que reduz capacitâncias e resistências parasitárias que degradam o desempenho do componente, ou ser empregado como fonte de difusão, para a criação

de regiões ativas de melhor qualidade cristalina, como em regiões de fonte e dreno de transistores MOS [1,3-4].

1.3.4 - TRANSISTORES DE FILMES FINOS

Os Transistores de Filmes Finos (TFT) de Si-poli estão sendo largamente utilizados na fabricação de *displays* [1, 14-16]. Isto é possível através do processo de cristalização em fase sólida (seção 2.4.1), que permite o uso de baixas temperaturas para a deposição de material amorfo para posterior cristalização, utilizando lasers ou outros processos, sem degradar o substrato (normalmente vidro, que não resiste a altas temperaturas). O Si-poli depositado diretamente sobre o substrato também pode ser utilizado, mas não é comum devido às limitações de substratos capazes de suportar as temperaturas exigidas no processo.

O ponto mais importante para o uso do Si-poli nesta área é a cobertura de áreas extensas, o que torna possível a integração da eletrônica do *display* (*pixels* controlados por transistores) com os circuitos periféricos de controle e conversão do sinal [1]. Ao contrário do uso em transistores MOS, o Si-poli compõe todo o TFT e não apenas a região de *gate*.

1.3.5 - SISTEMAS MICRO-ELETRO-MECÂNICOS (MEMS)

Mais recentemente o Si-poli tem sido empregado na construção de MEMS, dispositivos que convertem estímulos mecânicos em respostas elétricas e vice-versa. No primeiro caso, sua principal utilidade é como sensor. Empregado desta forma, estruturas de membranas ou pontes suspensas são utilizadas para detectar variações ambientais, como pressão atmosférica ou temperatura, e características físicas/químicas do ambiente a ser controlado. Os efeitos piezo, magneto e termoelétricos podem acionar um relê, um alarme ou algum outro dispositivo para controlar a condição que se deseja monitorar [17-18].

Convertendo estímulos elétricos em respostas mecânicas, o MEMS, como atuador, pode ser utilizado para controlar uma infinidade de componentes mecânicos

[19-20]. Motores de passo, micro-robos e sistemas de posicionamento ótico micro-usinados são alguns exemplos de aplicações destes dispositivos.

Em ambos os casos a camada de Si-poli deve possuir um certo grau de liberdade para que possa se flexionar, gerando as respostas mecânicas e a orientação preferencial e o tamanho dos grãos têm grande importância, pois influenciam a resposta e o desempenho do dispositivo [21].

1.3.6 - CÉLULAS SOLARES

Além da área de microfabricação, o Si-poli é largamente utilizado em células solares. As características do filme exigidas para esta aplicação são bastante diferentes das necessárias para os transistores ou interconexões [1]. O tamanho de grão utilizado é muito maior, na faixa de 10-100 μm [22-23] ou até mesmo 1 mm [24] e também necessitam de maiores áreas de contorno amorfas, que são as responsáveis pela recombinação de portadores minoritários. A eficiência de uma célula solar de Si-poli pode ser quase o dobro de uma feita com material amorfo [22]

CAP. 2 - DEPOSIÇÃO DO SILÍCIO POLICRISTALINO POR CVD

O Processo CVD (Chemical Vapor Deposition) é conhecido já há cerca de 50 anos sendo utilizado para obtenção de filmes de diversos materiais metálicos e dielétricos. Para o silício, foi utilizado inicialmente na deposição de filmes epitaxiais monocristalinos e adaptado durante a década de 70 para o Si-poli, primeiro à pressão atmosférica (APCVD) e depois para baixas pressões (LPCVD) [1-2,4]. A alta produtividade deste reator (um reator LPCVD horizontal pode processar até 200 lâminas de uma única vez) e a boa cobertura de degrau e uniformidade do filme que podem ser obtidos neste reator, juntamente com as vantagens descritas no capítulo anterior, tornaram a deposição de filmes de Si-poli por LPCVD, um dos processos mais difundidos e importantes na indústria da microeletrônica [1-2].

2.1 - DEPOSIÇÃO A PARTIR DE SILANA (SiH_4)

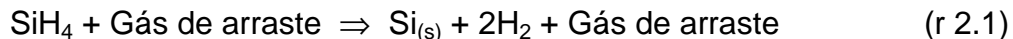
O componente principal de um processo CVD é o gás ou componente que irá fornecer o material para deposição. Para o caso do silício, a silana (SiH_4) é utilizada na maioria dos laboratórios [25-26].

A silana é um gás tóxico, com TLV¹ de apenas 5 ppm, corrosivo e auto-inflamável se exposto ao ambiente a baixas concentrações, da ordem de menos de 1%, e a concentrações um pouco mais altas (1,4%), se torna explosivo [27]. Devido a estas características, uma série de cuidados deve ser tomada quando do uso e manuseio deste gás.

Apesar dos riscos envolvidos com o uso de SiH_4 , este ainda é o composto mais usado para a obtenção de filmes de Si por apresentar os melhores resultados, com filmes de melhor qualidade e menos impurezas incorporadas [26].

¹ TLV = *Threshold Limit Value*; representa o valor que pode se expor diariamente o ser humano sem efeito adverso.

A reação geral para deposição de silício a partir de SiH_4 é bastante simples. Já com a estequiometria correta é dada por [3,28-29]:



A temperatura é a responsável pela reação direta. A reação reversa é desprezada na prática [30], pois nem o gás de arraste nem o hidrogênio gerado possuem energia suficiente para retirar os átomos de silício já incorporados ao substrato. A alta temperatura também é responsável pela liberação do hidrogênio resultante da reação e/ou adsorvido na superfície, devolvendo-o à fase gasosa.

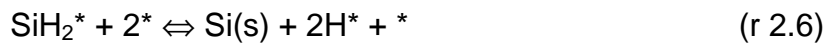
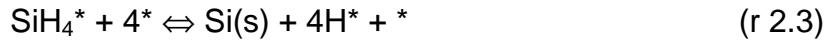
O processo CVD pode ser realizado em atmosfera de 100% de silana (sem gás de arraste), mas tendo em vista o seu alto risco é comum utilizar-se a silana diluída em H_2 , ou gases inertes como o N_2 , Ar e He (este último em casos mais raros).

A reação (r 2.1) é, na verdade, o resultado final de uma série de reações intermediárias que podem ocorrer num processo de deposição de filmes em três áreas do reator; 1) na superfície do substrato, como material adsorvido; 2) na região de camada limite, logo acima do substrato ou 3) no fluxo principal dos gases reagentes. Quando a reação ocorre em 2) e/ou 3) ela é chamada de reação homogênea, com a pirólise ocorrendo na mesma fase do transporte dos reagentes (fase gasosa). Este tipo de reação ocorre normalmente a temperaturas elevadas e levam a formação de um filme rugoso, de baixa aderência e poroso, pois nas reações de fase gasosa ocorre a polimerização da silana, $(\text{H}_2\text{Si}=\text{Si}_n=\text{SiH}_2)$ formando particulados que podem cair sobre a amostra e são depositados sem as devidas ligações com o substrato, resultando em filmes de baixa qualidade.

Quando a reação ocorre na superfície do substrato (item 1) a reação é chamada de heterogênea e é o tipo de reação desejada para deposição de filmes por CVD, pois permite a formação de um filme denso, de boa aderência ao substrato e superfície menos rugosa, características estas, necessárias principalmente para portas MOS [1].

Na prática, mais de 100 reações elementares ocorrem para a formação de filmes de Si por LPCVD [31] e estas podem ser reduzidas a menos de vinte para interesses da cinética química do processo de deposição [28]. No entanto, para compreender a

deposição de Si-poli por CVD esta quantidade de reações pode ser reduzida a um número ainda menor, apresentadas a seguir:



Onde:

* representa um sítio livre de adsorção na superfície do substrato;

SiH_n^* , H^* , representam as espécies adsorvidas.

As reações (r 2.2) a (r 2.6) representam os principais processos envolvidos na deposição e são utilizadas devido à importância exercida pelo silineno (SiH_2) durante o processo [1, 31]. Os dímeros (Si_2H_n , $n=0-6$) compõem outra classe de componentes da reação, com grande influência especialmente para $n = 2$, em deposições realizadas entre 600 – 800 °C, faixa esta em que ele (Si_2H_2) é o responsável por mais da metade de taxa de deposição [31]. Os dímeros não são incluídos no grupo de reações acima porque são subprodutos do SiH_2 e se decompõem logo em seguida para a formação do filme. Polímeros de maior ordem também são formados, principalmente na fase gasosa, mas em porcentagens muito pequenas, tanto menores quanto maior for a quantidade de Si polimerizado.

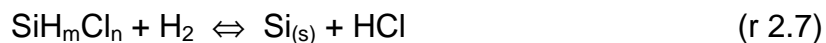
Alguns autores [32, 33] incluem ainda um outro tipo de sítio livre no processo. Diferente do sítio de adsorção (*), este novo sítio é responsável pela incorporação do Si à rede cristalina, o que acrescenta um passo intermediário entre as reações de adsorção, (r 2.2) e (r 2.5), e as de deposição (r 2.3) e (r 2.6).

2.2 - DEPOSIÇÃO POR OUTROS COMPOSTOS

Outros gases e líquidos também podem ser utilizados como fornecedores de Si para a deposição de Si-poli, notadamente as cloro-silanas (SiH_mCl_n ; $m+n=4$), a Dissilana (Si_2H_6) [1, 3, 21, 34] ou compostos orgânicos, embora estes últimos apresentem uma alta taxa de carbono no filme [26].

As diferenças entre estes compostos reagentes se apresentam basicamente nas reações de dissociação anterior à deposição efetiva do Si no substrato, principalmente para o caso de n-cloro-silana, cuja reação ocorre via mecanismos de redução. O HCl, produto da reação, compete com o processo de deposição, fazendo um *etching* ao mesmo tempo em que o filme é depositado que, em determinadas condições, pode até mesmo ser maior que a taxa de crescimento [3, 35, 36].

A reação básica para a deposição a partir de n-cloro-silanas é dada por (não estequiométrica) [1, 3, 35,36]:



Observando as reações (r 2.1) e (r 2.7) nota-se claramente a existência de um comportamento diferenciado em relação à silana. O hidrogênio não é apenas um subproduto da reação, mas um de seus reagentes. Ele atua como agente redutor (o número de oxidação do H aumenta de 0 para 1), sendo responsável pela liberação do silício e cloro da molécula [3].

Neste processo, gases inertes como N_2 ou He também podem ser utilizados como gás de arraste, para aumentar a velocidade linear dos gases e/ou ajuste de pressão do processo CVD.

2.3 - TEORIA DA CAMADA LIMITE

O processo CVD, de forma similar a qualquer outro sistema em que há vazão de um fluido, também sofre efeitos de viscosidade e variação na velocidade linear da

vazão entre outros aspectos característicos de um sistema em escoamento. É bem conhecido da fluidodinâmica que quando há um escoamento, a velocidade de um fluido diminui nas proximidades da borda do duto dentro do qual ele se escoia. No caso do CVD, uma das bordas se encontra sobre a superfície do substrato e/ou susceptor e a silana (ou outro composto portador de silício) tem de difundir através desta região de menor velocidade antes de ser adsorvida na superfície para a reação heterogênea desejada, como descrito na sessão 2.1. Esta camada é chamada de “Camada Estagnante” ou de “Camada Limite” (CL). Experimentalmente [37], observou-se que esta região pode ter alguns milímetros de altura e tende a diminuir com aumento da velocidade do gás sobre o substrato, até um valor mínimo que depende das outras condições de deposição e geometria do reator.

A formação da camada limite não inicia no ponto onde o substrato começa, mas sim onde o fluxo de gás encontra a borda do reator. O degrau que se forma quando a lâmina de Si é colocada deitada sobre um susceptor, situação comum em reatores epitaxiais verticais, por exemplo, não tem grande influência sobre a espessura $\delta(x)$ da CL (figura 2.1).

O modelo da camada limite assume as seguintes condições [1, 36-37]:

- a) Os reagentes difundem através da espessura $\delta(x)$ para reagir na superfície do silício e os produtos da reação difundem de volta até emergirem da CL e serem arrastados pelo fluxo principal do gás;
- b) O fluxo de gás em seu limite superior é suficiente para manter a concentração dos produtos da deposição em zero;
- c) Acima da CL as condições do gás (velocidade, temperatura e concentração) são constantes;

Dentre as condições acima expostas, a difusão das espécies reagentes através da camada limite (item a) é um dos itens de maior interesse para o processo CVD, pois, para que ocorra a difusão, há necessidade de um gradiente de concentração dos reagentes entre a borda superior da CL e a superfície de reação. No substrato, a concentração de reagentes depende diretamente da temperatura e muitas vezes é

tomado como zero, devido às altas temperaturas utilizadas [1]. Assim quanto maior for o valor de T no substrato (admitindo a temperatura da fase gasosa e outros parâmetros constantes), maior será o gradiente de concentração e a difusão através da CL e a taxa de deposição do filme. Posto que a difusão é um processo lento, a sua ocorrência através da CL é um dos fatores limitantes do processo CVD e temos um processo que é limitado pelo transporte de massa através da camada limite.

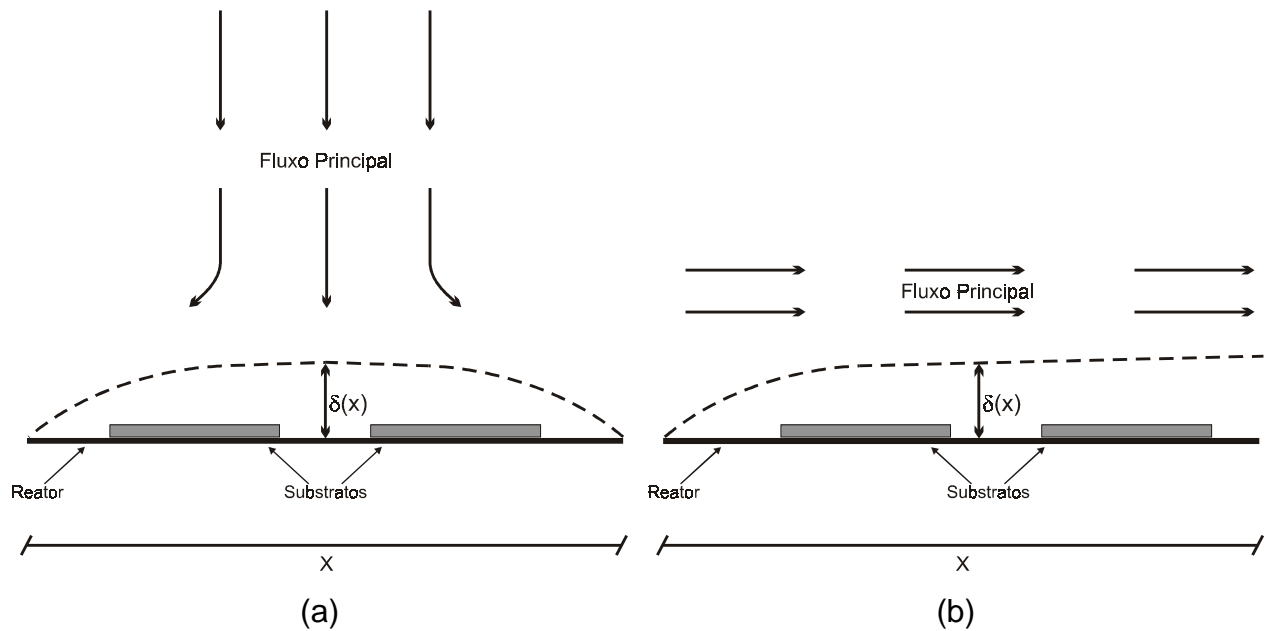


Figura 2.1: Representação esquemática do contorno da camada limite, de altura $\delta(x)$ em um reator vertical (a) e em um reator horizontal (b).

Isto ocorre normalmente em temperaturas mais elevadas, quando a taxa de reação é grande o bastante para garantir que todo o silício que chega à superfície é prontamente adsorvido e depositado (Concentração na Superfície, $C_s = 0$). Este tipo de limitação pode levar ao efeito da depleção [1, 31], o que gera problemas de uniformidade de uma lâmina para outra. Devido ao alto consumo dos reagentes, os substratos colocados mais próximos do ponto de entrada dos gases de processo têm uma taxa de crescimento maior que os colocados ao final do fluxo de gás e uma compensação, normalmente em temperatura, deve ser feita para a sua correção. Este fenômeno é mais visível em reatores horizontais.

Quando a difusão pela CL não é o fator limitante, há material abundante para a reação de deposição, que só não procede de forma mais rápida devido à velocidade da taxa de reação na superfície. Nestas condições o processo é dito como limitado por taxa de reação e o problema da depleção é minimizado [1].

A transição entre um e outro tipo de processo corresponde a uma larga faixa de temperatura (aprox. 100 °C) e pode variar de um reator para outro conforme a geometria, uso e natureza de gases de arraste, pressão total e outros fatores decorrentes destes, como a CL. Normalmente define-se uma região de trabalho em um ou outro tipo de processo, conforme a necessidade; grãos menores e maiores taxas de crescimento são obtidas em regime limitado por transporte de massa e o oposto em regimes limitados por taxa de reação.

O processo limitado por taxa de reação é descrito pela equação de Arrhenius ($\propto \exp(E_a/kT)$) [32] onde E_a é a energia de ativação e k , a constante de Boltzmann. Esta energia se encontra na faixa de 1,4 – 2,0 eV sendo 1,6 eV o valor mais comumente observado em processos de deposição.

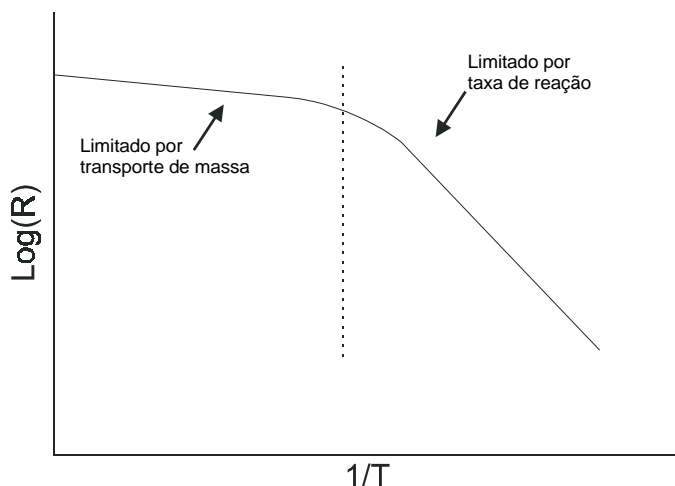


Figura 2.2: Taxa de Reação (R) em função do inverso da Temperatura. Na região limitada por taxa de reação o valor de R varia rapidamente e a inclinação da curva fornece o valor de E_a (1,4 – 2,0 eV). Na região onde o processo CVD é limitado por transporte de massa a variação de R é mais lenta.

2.4 - PROCESSO DE NUCLEAÇÃO

Após a difusão das espécies pela CL, a deposição do filme tem início através das reações (r 2.3) e (r 2.6). Ao ser adsorvido, o átomo (ou molécula) pode então difundir sobre a superfície até encontrar outro átomo e se ligar a ele, ou se desorver para a

fase gasosa, onde o mesmo processo pode ocorrer. Este par passa pelo mesmo processo de difusão e ligação até atingir um tamanho crítico para formar um núcleo estável. A quantidade de átomos necessários para atingir o tamanho crítico é muito variável, podendo ser até mesmo de apenas um ou dois átomos [38, 39]. Este processo de nucleação é o passo mais importante para a definição de algumas características morfológicas finais do filme.

O processo inicial de fixação, chamado de período de incubação, pode durar de 1 segundo a mais de 1 minuto e ocorre por toda a superfície de deposição. Observa-se nesta fase que o tamanho dos núcleos tem uma faixa de distribuição muito estreita [38], ou seja, todos têm o tamanho muito próximo uns dos outros, mostrando uma dependência bem definida dos parâmetros de processo, notadamente a temperatura. Após este intervalo, o número de núcleos aumenta exponencialmente e atinge valores da ordem de 10^{12} cm^{-2} [39]. Ao atingir esta ordem, a densidade de núcleos permanece constante por mais um curto intervalo de tempo, algo entre poucos segundos ou minutos e então inicia-se a coalescência entre os núcleos. É nesta última fase que ocorre o crescimento do filme propriamente dito [38].

Esta fase intermediária entre nucleação e crescimento está relacionada com o livre caminho médio (λ). Se a distância entre os núcleos for muito maior do que λ , haverá uma maior probabilidade de um átomo adsorvido se fixar na superfície (em um sítio que permita a incorporação à rede cristalina) do que este se unir a um núcleo já formado. Conforme mais átomos são fixados, a distância entre os núcleos se reduz a uma fração de microns, distância comparável ao valor de λ , tornando a incorporação do átomo adsorvido em um núcleo já existente mais provável do que a criação de um novo núcleo. A partir disto, têm início o período de crescimento dos núcleos até cobrir toda a superfície do substrato. Este crescimento é preferencialmente lateral e começa a verticalizar após a cobertura total da superfície de deposição. Quando do início do crescimento vertical, alguns grãos podem se fundir com vizinhos ou sobrepor-se a eles, reduzindo a densidade de núcleos em uma ou duas ordens de grandeza [1, 38-39].

A importância desta fase no processo de deposição está relacionada com o tamanho final do grão formado, que influencia de forma direta a resistividade do Si-poli (item 1.1). Quanto maior for a densidade de núcleos, maior será a quantidade de grãos

que terão menor tamanho, e o filme formado será mais resistivo. A orientação cristalina destes núcleos também influenciará a orientação preferencial dos grãos que constituirão o filme depositado.

2.5 - FORMAS DE OBTENÇÃO DO SI-POLI

A formação de núcleos descrita no item (2.3) não implica necessariamente na formação de um filme policristalino. Conforme as condições de temperatura, pressão e outras características do processo CVD, podemos obter o filme em uma das três diferentes fases: amorfo, policristalino ou monocristalino. Para o caso do filme de silício policristalino, estes podem ser obtidos de duas maneiras: por deposição direta ou por cristalização em fase sólida, as quais descreveremos nos itens que seguem.

2.5.1 - CRISTALIZAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPC)

Este processo é composto de duas fases: obtenção de um filme de Si-amorfo e cristalização do filme depositado. Obter inicialmente um filme de silício amorfo (a-Si) exige um processo CVD mais simples que a deposição direta por envolver temperaturas bem mais baixas (normalmente menos de 600 °C para LPCVD). Como não há formação de cristais, o crescimento tende a ser mais rápido e a superfície bastante uniforme, com rugosidade de apenas poucos ângstrons, que se mantém mesmo após a cristalização do filme amorfo [1, 40-43].

A baixa rugosidade destes filmes se deve à manutenção da planicidade em vista das pequenas distâncias para o crescimento de grãos, que são da ordem de umas poucas monocamadas, em relação à rugosidade, que envolve distâncias bem maiores e não é, portanto, afetada pela formação dos grãos. Alguns autores consideram a presença de um óxido nativo como a responsável pela manutenção da baixa rugosidade. Neste caso, como a ligação Si-O é quase cinco vezes mais forte que a Si-Si, a formação de grãos cristalinos não fornece energia suficiente para o deslocamento de átomos da região do óxido para os grãos e isso mantém a baixa rugosidade do material amorfo [43].

Após a obtenção do a-Si, a amostra é recozida a temperaturas que variam entre 900 – 1000 °C por aproximadamente 1 hora em fornos convencionais a fim de se obter um filme policristalino. Esta alta temperatura pode ser compensada fazendo o processo por um intervalo de tempo maior, como por exemplo, 72 hs em 550 °C e entre estas duas formas de recozimento há diferenças significativas no tamanho dos grãos [42]. O tempo de recozimento não pode ser estendido indefinidamente, pois após determinado instante, cessa o processo de cristalização e o filme alcança o estado de cristalinidade completa.

Dependendo da maneira como é realizado o processo de recozimento, podem-se formar grãos de diferentes tamanhos: com mais de 10 µm de diâmetro, o que é particularmente interessante para aplicação em células solares; na faixa de algumas centenas de nanômetros até poucos microns, desejáveis para TFT's; grãos pequenos, de poucas centenas de nanômetros ou menos, aplicáveis para portas MOS ou vias de interconexão. A principal utilização do método SPC tem sido atualmente para obtenção de filmes constituídos por grãos de maior diâmetro, devido à dificuldade de sua obtenção por deposição direta [1].

Uma fase intermediária de implantação iônica de silício pode ser incluída no processo a fim de se obter grãos maiores e/ou de uma orientação específica [1, 42, 44]. A implantação de íons de Si destrói os microcristais que porventura tenham se formado durante a deposição à baixa temperatura, os quais atuam como centros de crescimento. Assim, com a realização da implantação iônica antes do recozimento, pode-se obter filmes com uma distribuição de tamanho de grãos mais uniforme. Por outro lado, fazendo a implantação da amostra inclinada de um ângulo devido, podemos ainda selecionar uma determinada orientação cristalina a sofrer canalização, destruindo as outras orientações e favorecendo aquela desejada. Iverson e Reif [44] observaram que uma dose de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ é o suficiente para amorfizar completamente um filme crescido na faixa de temperatura em discussão.

Outras formas de recozimento também podem ser utilizadas. Entre as mais comuns está o RTA, que opera na mesma faixa de temperatura (900 – 1000 °C) do forno convencional, mas em tempos da ordem de 1 minuto ou menos. Grãos na faixa de 800 – 1200 Å podem ser obtidos utilizando um sistema pulsado de RTA,

intercalando um período longo (60 s) a 550 °C e períodos curtos (1 s) a 850 °C [45]. Este processo se torna interessante para obtenção de filmes voltados à aplicação em TFT's para uso em *displays*, que usam como substrato vidros que não suportam as altas temperaturas utilizadas nos procedimentos convencionais.

Recentemente, lasers de alta potência também têm sido utilizados para cristalização de a-Si. Combinados com técnicas de varredura, um feixe laser pode cobrir grandes áreas, com aquecimento apenas local sem afetar, portanto, grandemente o substrato. O laser mais promissor neste tipo de recozimento tem sido o laser de excimer. Devido à alta potência fornecida por este tipo de laser, a região sobre a qual ele incide sofre um processo de fusão e a cristalização ocorre em fase líquida ao invés de fase sólida. Isso dificulta o surgimento de defeitos dentro dos grãos e pode produzir filmes com grãos de melhor qualidade o que, conseqüentemente, melhora consideravelmente o desempenho dos dispositivos com redução das correntes de fuga e melhora da mobilidade dos portadores [46].

2.5.2 - DEPOSIÇÃO DIRETA DO SI-POLI

Em deposições efetuadas por CVD com temperaturas acima de 580 °C há uma forte tendência à formação de filmes policristalinos. A temperatura de transição entre a fase amorfa e cristalina depende diretamente da pressão utilizada no processo e tipo de reator utilizado. A temperatura de processo pode alcançar valores da ordem de 750 °C [47] para obtenção do filme com as características desejadas.

A deposição direta do Si-poli é na verdade um processo de cristalização em fase sólida [47-48], onde a fase de cristalização ocorre quase que simultaneamente com a deposição do filme. Este fato pode ser observado facilmente em deposições realizadas com temperaturas próximas a faixa de transição [48], onde se notam regiões amorfas e estruturas cristalinas de diferentes orientações dentro de cristais maiores. Este processo de cristalização ocorre em maior quantidade na interface óxido/silício, mas podem ocorrer núcleos em toda fase amorfa do filme depositado. Um controle da taxa de deposição permite que a taxa de cristalização seja rápida o suficiente para que, ao fim do processo, o filme esteja completamente cristalizado. Segundo Beers *et al.* [47] este comportamento já se verifica em amostras crescidas a 655 °C, desde que um

ajuste na composição da fase gasosa permita o controle entre as velocidades de crescimento e cristalização. Neste processo a frente de crescimento sempre precede a frente de cristalização, mesmo que esta última tenha uma velocidade maior. Em condições limites (baixa taxa de crescimento e altas temperaturas), a cristalização pode ocorrer de forma concomitante à deposição e a fase amorfa corresponde a uma pequena fração na superfície do filme crescido.

2.6 - TIPOS DE REATORES

Dada a versatilidade do processo CVD ele é utilizado em diversas áreas da tecnologia. Isto gerou uma série de reatores que empregam diferentes fontes de aquecimento, geometrias e outras características, formando uma série bastante grande de equipamentos que podem ser utilizados para a mesma finalidade: a pirólise da silana e sua deposição sobre o substrato na forma de um filme policristalino. O CVD é a formação de um filme sólido sobre um substrato pelas reações químicas dos gases reagentes na superfície do substrato e envolve, resumidamente, as seguintes etapas (figura 2.3) [1-3]:

- i) Introdução no reator dos gases reagentes e diluentes a dada composição e fluxo;
- ii) Transporte/movimento das espécies reativas até o substrato;
- iii) Adsorção das espécies reativas na superfície do substrato
- iv) Migração das espécies na superfície e reações químicas de formação do filme;
- v) Dessorção dos subprodutos da reação;
- vi) Transporte dos subprodutos da reação para a região de fluxo principal;
- vii) Remoção dos subprodutos gasosos e gases não consumidos da câmara de reação.

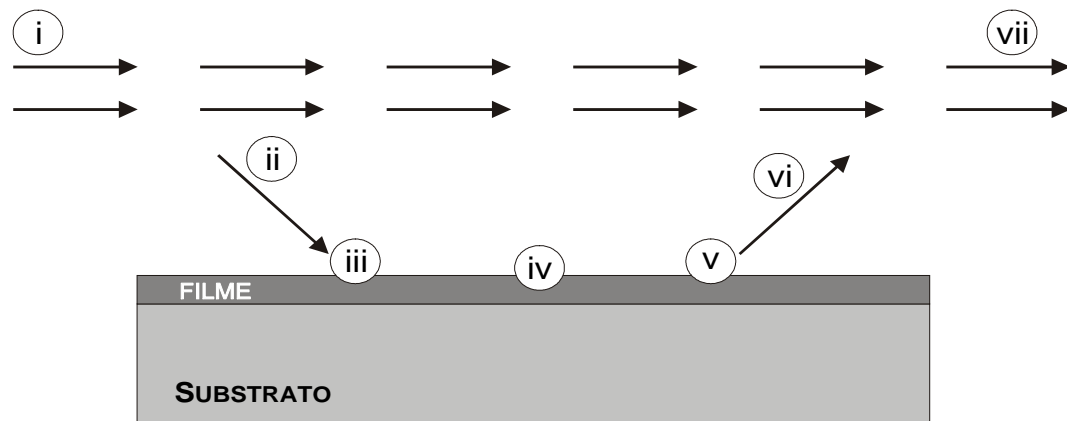


Figura 2.3: Formação do filme por CVD.

Um reator CVD pode ser classificado de várias formas, de acordo com características específicas do processo e/ou equipamento [1]:

Quanto à Pressão: maneira mais comum de se caracterizar um reator devido à grande diferença que exerce sobre a estrutura final do filme. Permite dois tipos de classificação: LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) e APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*). Conforme mencionado no início deste capítulo, um sistema de LPCVD permite a formação de filmes de melhor qualidade, aderência ao substrato e cobertura de degraus;

Quanto ao Método de Aquecimento: Entre as diversas maneira de se aquecer o substrato e a mistura gasosa, o sistema de aquecimento resistivo é o mais comum. Normalmente este tipo de aquecimento é utilizado em reatores horizontais e é composto de 3 regiões de resistências; uma central que define a temperatura de operação e duas externas que servem para aplainar o perfil da temperatura em uma grande extensão do reator. Com esse tipo de aquecimento é possível a formação de regiões com dezenas de centímetros de comprimento e pequenas variações de temperatura. Este reator possui a mesma configuração dos fornos normalmente utilizados para oxidação e difusão.

Nos sistemas verticais o método de aquecimento mais comum é o indutivo, que consiste em um susceptor de grafite colocado sobre uma bobina por onde passa uma corrente de alta frequência (RF, de alguns KHz). Esse RF induz a formação de correntes internas no susceptor, responsáveis pelo aquecimento da grafite. Como o substrato é colocado sobre o susceptor, ele é aquecido por condução térmica.

Também é possível uma mescla entre estes dois modelos mais comuns, formando um sistema horizontal de aquecimento indutivo, bastante utilizado em APCVD de camadas epitaxiais de silício monocristalino, e sistemas verticais de aquecimento resistivo, que vêm sendo utilizado recentemente a fim de reduzir os problemas envolvidos com a depleção da silana.

PECVD (*Plasma Enhanced CVD*), normalmente em sistemas verticais, têm sido utilizados recentemente para deposição de filmes de Si-poli. Este tipo de reator apresenta a grande vantagem de poder trabalhar com baixas pressões mantendo o substrato a baixas temperaturas (da ordem de 300 °C);

Outro sistema menos comum é o RTPCVD (*Rapid Thermal Processing CVD*) com aquecimento através de lâmpadas halógenas, normalmente em um sistema vertical.

Quanto a Geometria do Reator: Outra forma de classificação é pela geometria do reator, que pode ser vertical ou horizontal. A geometria é definida pela maneira em que a área de reação se apresenta em corte longitudinal. Assim, se o reator é formado por um tubo “deitado”, é classificado como horizontal. Se este tubo for colocado “de pé”, então teremos um sistema vertical. Um sistema composto de uma redoma (*bell jar*), dentro da qual ocorre o processo CVD também é considerado um sistema vertical;

Quanto às Paredes do Reator: Os reatores podem ser classificados ainda como de “paredes quentes” ou de “paredes frias” e esta característica do reator pode limitar a faixa de operação do equipamento. Em reatores com paredes quentes, caso da maioria dos reatores comerciais (horizontais e de aquecimento resistivo), ocorre deposição de material também sobre as paredes do reator. Esta deposição gera a formação de particulados que podem se liberar e depositar sobre o substrato, levando à obtenção de filmes de baixa qualidade. Estes reatores exigem uma manutenção e limpeza constante, mais do que os de paredes frias, a fim de que todos esses problemas sejam evitados.

2.7 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS SOBRE O PROCESSO CVD

Nos itens 2.1 a 2.3 descrevemos como o processo de deposição ocorre de maneira geral, mas há ainda outros pontos a serem considerados para a descrição completa de um processo de CVD, que são aqueles sobre os quais temos controle. Os parâmetros que podem influenciar o processo de deposição são: pressão, temperatura, gás de arraste, pressão parcial (ou fluxo) de SiH_4 . Estes parâmetros alteram algumas das características específicas do processo, principalmente a fase de nucleação, a velocidade da reação e o tamanho do grão ao final do processo [1]. A superfície do substrato e a introdução de impurezas no processo também alteram a deposição do filme [1], embora estes efeitos não tenham sido levados em conta em nossos estudos. Apresentamos nos itens seguintes os efeitos destes parâmetros sobre o processo CVD e o filme depositado.

É importante ressaltar que todos os itens descritos a seguir apresentam seus efeitos combinados apesar de estarem abordados separadamente. Assim, quando mencionamos, por exemplo, que um aumento na pressão parcial da silana aumenta a taxa de deposição do filme, pode também estar associada a ela limitações devido às outras variáveis para que este filme continue policristalino ou se torne amorfo.

O propósito desta seção é, portanto, apresentar como cada parâmetro individualmente pode influenciar o processo de deposição do filme.

2.7.1 - SUPERFÍCIE DE DEPOSIÇÃO

A superfície do substrato pode influenciar a deposição do material de maneiras diferentes. Abordamos neste item as influências quanto à natureza do substrato e sua limpeza.

Com relação à natureza do substrato, a deposição sobre SiO_2 é diferente de Si_3N_4 , materiais estes normalmente utilizados como substratos. A superfície amorfa destes materiais não fornece nenhuma orientação ou posição preferencial para o início da deposição, que pode iniciar em qualquer ponto e a qualquer instante, levando ao processo de nucleação. Este processo é influenciado pela energia de ligação entre os núcleos e o material do substrato [1].

Uma outra diferença que se verifica com relação à formação de núcleos nestas superfícies é quanto ao seu comportamento devido à variação de temperatura em atmosfera de hidrogênio [1, 30, 49]. Enquanto que o aumento de temperatura leva a uma redução contínua da densidade de núcleos sobre o nitreto, verifica-se exatamente o contrário sobre SiO_2 . Este comportamento é devido a diferença de energia das ligações de Si e H com o substrato (N ou O). A ligação Si-O é cerca de 5% mais forte que H-O, enquanto que o caso do nitrogênio é de 10%. Ou seja, é mais difícil para o silício remover um átomo de hidrogênio adsorvido no óxido do que no nitreto, necessário para a nucleação. Segundo Claassen e Bloem [38, 49] as deposições feitas sobre Si_3N_4 levam à formação de uma densidade de núcleos até três ordens de grandeza maiores do que sobre o SiO_2 , o que implica na formação de filmes constituídos por grãos de tamanho menor que os filmes depositados sobre o óxido.

A deposição de Si-poli sobre uma superfície monocristalina também é possível, mas as condições de processo para isso são mais restritas [1]. A temperatura não pode ser tão elevada, a fim de que não ocorra alinhamento com o substrato (crescimento epitaxial). Os átomos de silício que alcançam o substrato tendem a se fixar em camadas incompletas (*kink sites*) e uma temperatura adequada, não muito alta, deve

ser utilizada a fim de que não tenham energia suficiente para difundirem até estes sítios e formarem núcleos isolados sobre a superfície cristalina.

Outro aspecto da superfície que afeta a deposição é a limpeza da amostra, influenciando, por exemplo, o tamanho dos grãos nos filmes depositados [40, 50].

A limpeza da amostra tem efeitos significativos na deposição de filmes; mesmo em substratos considerados limpos há uma pequena camada de óxido nativo formado sobre ele de 20 – 50 Å que impede a nucleação e pode gerar defeitos no filme depositado. A realização de tratamentos de superfície anterior à deposição pode gerar grãos com a metade do tamanho da amostra sem nenhum tipo de tratamento [50]. O que se observa é que os átomos adsorvidos deixados pelos tratamentos químicos (limpeza RCA e/ou outras soluções) atuam como centros de nucleação e levam a formação de uma maior densidade de núcleos.

2.7.2 - GÁS DE ARRASTE

O gás de arraste exerce sua influência sobre a velocidade de fluxo e pressão total do sistema, o que afeta a camada limite e altera toda a cinética do processo CVD [1, 37]. Este gás em si causa alterações apenas quando ele faz parte da reação, como no caso do hidrogênio (H_2), que é um dos produtos da reação de pirólise da silana. Além de causar uma redução na velocidade da reação de pirólise, o que já acarreta uma menor taxa de deposição, o H_2 compete com o Si no processo de adsorção e ocupação de sítios de superfície e pode dificultar ainda a deposição do filme. O uso de nitrogênio, Argônio e Hélio limita-se, geralmente, apenas ao controle de pressão do sistema e exercem influência alterando a pressão parcial da silana [1, 32].

2.7.3 - TEMPERATURA

A temperatura é o principal fator, que afeta todo o processo de deposição e a sua dependência está relacionada com o tipo de reator e a pressão utilizada para deposição [1]. Há um comportamento típico, independente de outras variáveis: temperaturas menores levam à formação de filmes amorfos enquanto que valores mais elevados de temperatura formam o filme policristalino. A temperatura de transição amorfo-poli é

menor para o sistema de LPCVD do que para o APCVD, assim como tende a ser menor para reatores horizontais do que para verticais [1, 3, 43].

A temperatura influencia desde a decomposição de gases até a adsorção na superfície do substrato. Quanto maior a temperatura, maior será o consumo do silício adsorvido na superfície e o gradiente de concentração entre a borda externa da CL e a superfície de deposição. Isso altera o regime de reação de superfície, limitado por taxa de reação, para processo limitado por transporte de massa (item 2.2). Este maior consumo coincide com um aumento no livre caminho médio de difusão de superfície e uma menor densidade de núcleos, porém de maior tamanho individual, durante o período de nucleação [1, 38,49]. Estes fatores combinados tendem a reduzir a duração deste período inicial de incubação. Além disso, uma combinação das taxas de nucleação e de crescimento pode afetar a rugosidade do filme de uma maneira bem sensível [50].

A taxa de crescimento também é bastante afetada pela variação da temperatura. Na faixa de temperatura onde a deposição é limitada por taxa de reação de superfície, a taxa de crescimento apresenta uma dependência exponencial com a temperatura. Na região limitada por transporte de massa essa dependência é reduzida [1].

A combinação de todos estes fatores decorrentes da temperatura acarreta em mudanças nas características macroscópicas do filme como resistividade e índice de refração. Estas mudanças são devido às alterações no tamanho, orientação cristalina dos grãos formados a diferentes temperaturas (quanto maior temperatura, maior tende a ser o grão) e qualidade cristalina do filme obtido.

2.7.4 - PRESSÃO TOTAL.

A pressão total do sistema é outro parâmetro que afeta o filme depositado, principalmente a sua estrutura, pela alteração da quantidade do gás adsorvido pela superfície da camada em crescimento. Este efeito está associado ao livre caminho médio devido a pressão exercer influência de forma inversa a da temperatura [51-54]. O gás adsorvido pode ser o gás de arraste, reagente, subproduto da reação e/ou

impurezas que bloqueiam a difusão das espécies e retardam o desenvolvimento da estrutura cristalina.

A redução da pressão aumenta o tamanho final do grão em até duas ordens de grandeza [53]. A razão disso é que em deposições a baixa pressão há uma menor quantidade de material que chega à superfície de deposição. Conseqüentemente, o átomo adsorvido tem menor probabilidade de encontrar um outro para se iniciar a formação de um núcleo estável, acarretando no aumento da duração do período de nucleação e do tamanho dos grãos.

A redução da pressão pode também alterar a orientação preferencial da estrutura cristalina do filme depositado, que pode variar de $\langle 110 \rangle$ para $\langle 100 \rangle$ e depois para a estrutura completamente randômica abaixo de 10^{-3} Torr [52]. Estas variações na orientação preferencial também afetam a rugosidade da superfície da amostra.

A taxa de deposição depende também da pressão utilizada no processo, mas a sua influência é mais sensível quanto maior for a temperatura de processo [51,52]. Em deposições feitas à mesma temperatura, a taxa de deposição aumenta com o aumento da pressão. Quando a deposição é feita abaixo de 600 °C, o filme obtido é geralmente amorfo [1, 12, 43, 50], mas pode se obter filmes cristalinos se a taxa de deposição for baixa e a pressão reduzida o suficiente [50]. A menor quantidade de reagentes presentes em condições de pressão reduzida diminui a taxa de reação na superfície do substrato e, conseqüentemente a taxa de deposição.

A estrutura do filme também sofre alterações com a variação de pressão [51]. Grãos inicialmente laminares, perpendiculares à superfície, com grande quantidade de defeitos, se alteram para uma estrutura colunar com contornos mais bem definidos e melhor estrutura interna e em seguida para uma estrutura em forma de dentes, com tamanhos que podem chegar a 0,5 μm na superfície, conforme a pressão é reduzida para valores de poucos mTorr.

Além dos efeitos descritos acima, a redução da pressão melhora a qualidade do filme quando comparamos este com os filmes obtidos a pressões elevadas, devido a incorporação de menor quantidade de contaminantes no filme.

2.7.5 - PRESSÃO PARCIAL

Da mesma forma que a temperatura e a pressão total, a pressão parcial de silana afeta a morfologia do filme depositado. Dependendo das condições de deposição, o filme obtido pode variar de amorfo a cristalino e a estrutura cristalina, quando formada, apresenta orientação preferencial dependente da pressão parcial e pode chegar a ser completamente randômica [1, 52].

No que tange à taxa de deposição do filme, a pressão parcial exerce uma influência maior do que a pressão total do processo. Quanto maior a pressão parcial, maior a taxa de reação. Vale salientar, porém, que aumentar indefinidamente a pressão parcial de SiH_4 não quer dizer necessariamente que teremos um filme policristalino em menor tempo. Se a pressão e/ou taxa de deposição se tornarem bastante altas, teremos a formação de filmes amorfos, pois a quantidade de reagentes que chegam à superfície de reação será tão grande que não haverá possibilidade de um átomo adsorvido formar uma estrutura cristalina [1, 21, 52].

2.7.6 - DOPANTES

O Si-poli utilizado na microeletrônica é normalmente dopado de forma a atingir valores de resistividade utilizáveis para as devidas aplicações. Resistências de folha da ordem de 20 – 50 Ω/sq são necessárias para aplicações em portas MOS e valores ainda menores para interconexões [1].

A maneira mais usada para o controle da resistência do filme do Si-poli é a dopagem via implantação iônica, mas as impurezas também podem ser adicionadas ao filme por difusão ou durante o processo de deposição [1,4]. Neste último caso, como ocorre quando utilizamos o gás hidrogênio no processo, os dopantes podem competir com a silana na ocupação de sítios de superfície para deposição. Este comportamento é visível em dopantes tipo n (As e P) principalmente a baixas temperaturas ($\sim 600^\circ\text{C}$), onde a taxa de deposição reduz até 7 vezes a altas concentrações de As [1, 55].

No caso de dopantes tipo p (B), é observado o efeito inverso. A diborana (B_2H_6), composto mais comum usado para dopagem *in situ*, atua como um catalisador na decomposição da silana e pode duplicar a taxa de deposição do filme de Si-poli [1].

Já, o tamanho de grão apresenta uma dependência bastante diferente da taxa de deposição. O Boro apresenta pouca influência sobre o tamanho do grão, enquanto que P e As tendem a aumentar o tamanho final, de um fator de 2. Com o As verifica-se ainda uma diminuição do grão quando a concentração for maior do que 10^{20} cm^{-3} ao invés de aumento. Este efeito não se verifica para o caso de dopagem com P, onde quanto maior a concentração, maior o tamanho do grão formado [56].

CAP. 3 - COMPOSIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO VERTICAL

O equipamento utilizado para o desenvolvimento deste trabalho é um reator CVD vertical PMC 200 da Phoenix Materials Corporation (Reator Vertical), projetado inicialmente para obtenção de silício epitaxial (epi-Si) a partir da silana em pressão atmosférica. Ele é composto por três módulos principais: *câmara de reação*, que é o reator propriamente dito, *console de controle*, onde estão os sistemas de ajuste de temperatura, pressão e fluxo de gases e o *sistema de aquecimento*, que fornece a energia necessária para o aquecimento do processo CVD. Conta ainda de sistemas auxiliares como *cabines de armazenamento de gases*, um *lavador de gases (scrubber)* para neutralização e evacuação de gases residuais do processo para a atmosfera e *sistema de vácuo*. A figura (3.1) mostra um esquema simplificado da montagem deste Reator Vertical.

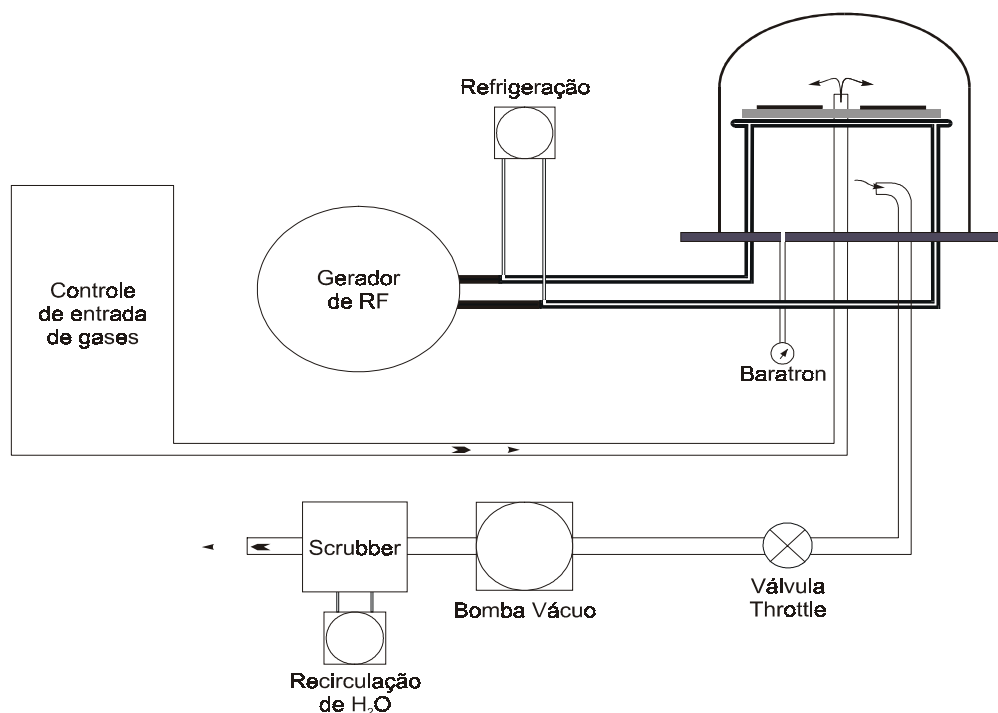


Figura 3.1: Diagrama esquemático da montagem experimental do Reator Vertical PMC 200

Pelo fato deste reator se encontrar desativado por um longo tempo, foi necessária a realização de um trabalho extenso para sua recuperação e manutenção antes de efetuarmos a sua instalação e colocarmos devidamente em funcionamento. Descrevemos, nos itens que se seguem, as características de cada um dos módulos que compõem este reator.

3.1 - CÂMARA DE REAÇÃO

A Câmara de Reação do Reator Vertical é constituída por uma redoma de quartzo (*bell jar*) com valores aproximados de diâmetro e altura de 21 cm e 40 cm respectivamente. A sua parede tem 6 mm de espessura, suficiente para suportar as pressões de trabalho e é assentada sobre uma flange metálica, através da qual se faz a entrada e exaustão dos gases para o processo CVD. A figura (3.2-b) ilustra esquematicamente o arranjo da parte interna da Câmara de Reação e a figura (3.2-a), o reator em operação, durante a realização de um processo de deposição.

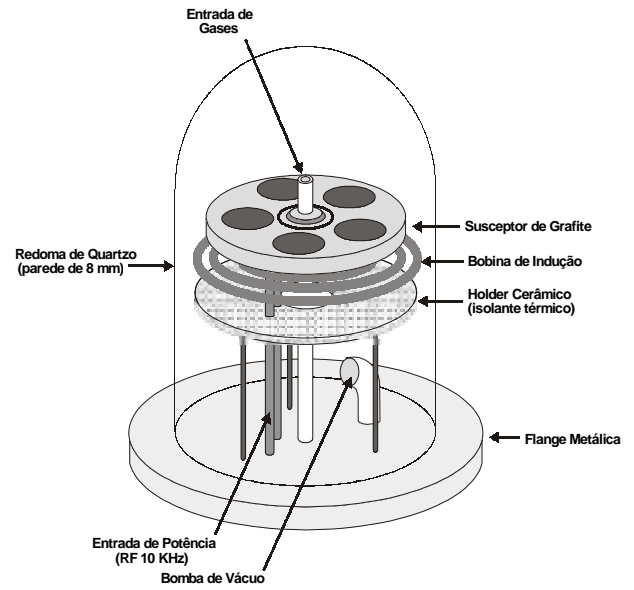
A energia para o aquecimento é fornecida através do circuito do motor gerador (ver seção 3.2) , onde uma corrente elétrica de 10 KHz passa pela bobina de indução e gera o aquecimento do susceptor de grafite por meio de indução de correntes internas a ele. Este efeito (acoplamento de RF) pode ser maximizado alterando a distância entre o susceptor e a bobina e/ou alterando a carga dos capacitores de carga e sintonia, que compõem o circuito RLC.

A flange metálica e a bobina de indução possuem um sistema de resfriamento a água (figura 3.3), cuja temperatura e vazão fazem parte do sistema de segurança do Reator Vertical, e se encontra interligado aos capacitores. Qualquer anormalidade no resfriamento e todo o circuito de aquecimento será desenergizado e a linha de silana fechada.

O susceptor está acoplado a um mecanismo de rotação, para auxiliar na distribuição uniforme dos gases e temperatura por todo o susceptor.



(a)



(b)

Figura 3.2: Câmara de Reação do Reator Vertical. (a) equipamento em funcionamento. (b) esquemático

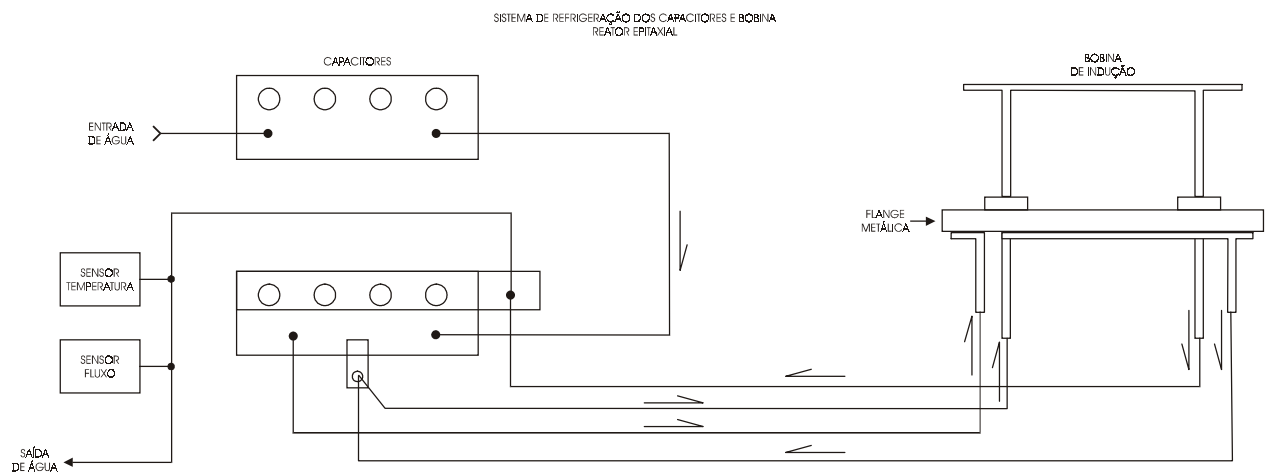


Figura 3.3: Diagrama esquemático da malha hidráulica de refrigeração da Câmara de Reação

Um dos problemas apresentado na Câmara foi a sustentação do susceptor. Da maneira como fora construído originalmente, com um tubo de quartzo soldado ao seu centro, havia um problema constante de quebra do quartzo no ponto de junção à grafite, provavelmente devido à diferença de capacidade térmica e dilatação entre os dois materiais. Além disso, a sua montagem não permitia muita flexibilidade ao sistema, o que foi sanado utilizando um sistema de encaixe através de um tubo externo de sustentação do susceptor e um tubo interno, fixado por anilha, para a passagem do gás (figura 3.4).

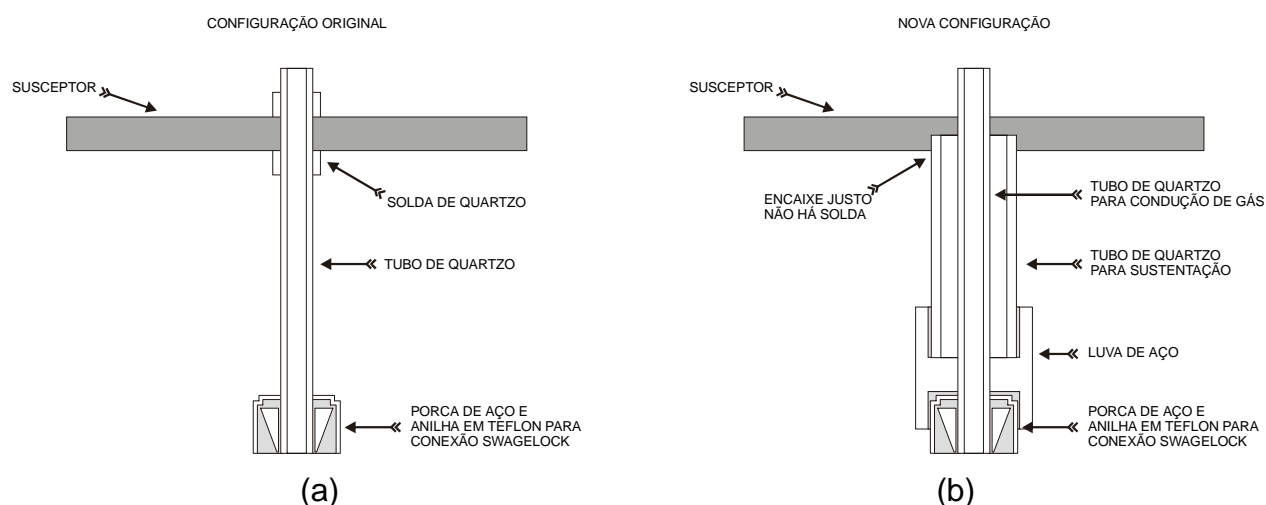


Figura 3.4: Detalhe mostrando a alteração efetuada na forma de sustentação do susceptor de grafite devido às constantes quebras no ponto de solda de quartzo.

3.2 - CONJUNTO MOTOR GERADOR

A energia de aquecimento para o Reator Vertical provém de um motor gerador, modelo 6781 da *Bogue Electronic Manufacturing Co*, refrigerado a água (figura 3.5). O motor tem uma potência de 50 HP alimentado por 220V/60Hz, 3 Φ , em correntes de até 128 A em regime de trabalho. A corrente de partida deste equipamento pode alcançar aproximadamente 600 A, o que exigiu a instalação de uma chave Y- Δ para sua alimentação, sem o que haveria um desbalanceamento de carga instantânea muito grande da instalação elétrica.

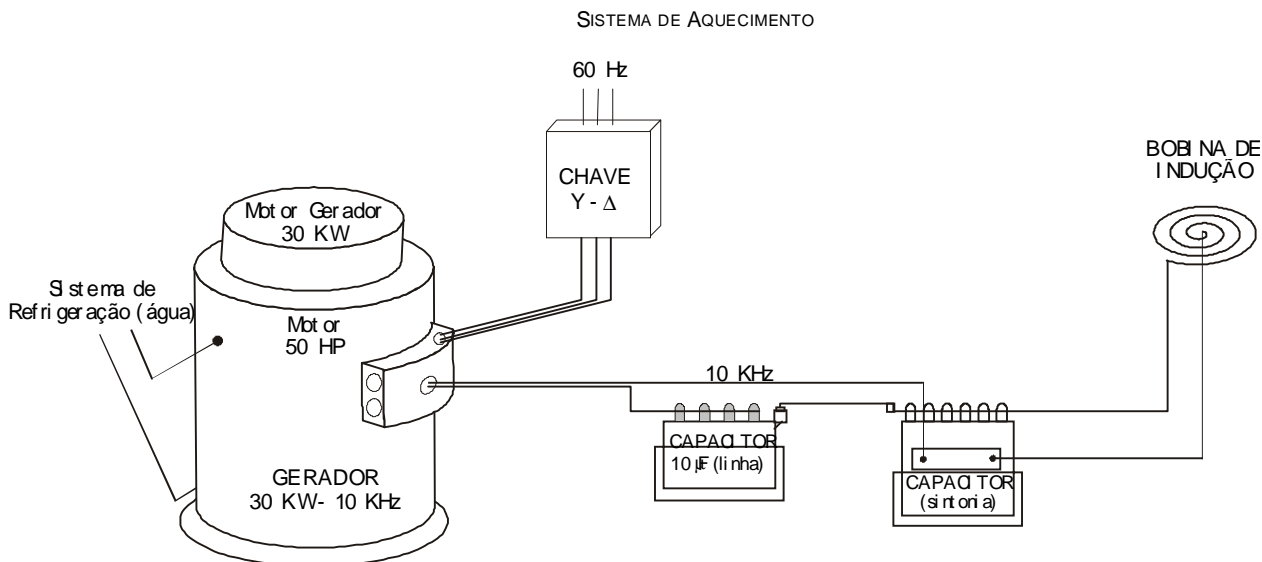


Figura 3.5: Ligação do Motor-Gerador ao Reator Vertical para aquecimento do susceptor

O gerador fornece uma carga de 30 KVA, 220 V a 10 KHz para um circuito RLC, com correntes de até 136 A. Os componentes de resistência e indutância do circuito RLC estão na bobina de indução acoplada ao susceptor, onde são colocadas as lâminas para o CVD. O banco de capacitores pode ter a sua carga alterada para mais ou para menos, a fim de ajustar o valor do fator de potência dentro dos limites de operação. Este ajuste permite que o susceptor de grafite atinja temperaturas superiores a 1500 °C.

Dois sensores na malha de água para refrigeração e um para controle da temperatura do motor atuam em conjunto com os sensores apresentados na seção 3.1 para segurança do sistema.

3.3 - SISTEMAS DE CONTROLE

O Reator Vertical é bem equipado neste item, permitindo o controle automático quase completo de todo o sistema.

Todas as linhas de gás são dotadas de eletroválvulas para admissão e corte do gás durante o processo CVD e de rotâmetros configuráveis conforme as necessidades.

As linhas de gases dopantes são dotadas de um sensor de fluxo de massa, que possui um controlador de *set point* atuando sobre uma válvula solenóide, garantindo precisão de 0,5% sobre a escala total na vazão do gás controlado. Cada um destes controladores permite a seleção de 3 *set points* diferentes para um mesmo gás, selecionados manualmente ou através de um controlador remoto. É possível fazer com que controladores diferentes atuem em conjunto a fim de garantir uma mesma razão entre os fluxos de gases, o que é bastante interessante para o caso de dopagem *in situ* ou composição de ligas e seus controles internos permitem que sejam utilizados para quase todo tipo de gás normalmente utilizados em processos CVD.

A abertura de todas as eletroválvulas situadas após os medidores de vazão (rotâmetros e sensores de fluxo de massa) e a seleção dos *set points* de cada controlador dos sensores de fluxo de massa são efetuados por um controlador automático da Crystal Specialities, modelo 781, que atua controlando a abertura e corte da vazão dos gases durante todo o processo de crescimento do filme e sobre os controles internos dos sensores de fluxo de massa, selecionando um dos três valores de *set point* configuráveis manualmente antes do início do processo. O 781 é um temporizador programável que atua sobre 40 chaves NO/NC/Comm com ajuste de tempo de até 0,01 s. O controlador permite programas com até 99 seqüências de acionamento de chaves, sem contar os *loops* que se podem incluir, o que é mais do que suficiente para o controle de todo um processo CVD, desde a limpeza inicial da câmara de reação até os procedimentos de purga dos gases residuais. Um modelo de programa utilizado para realização de experimentos é mostrado na figura (3.6).

A fim minimizar a quantidade de silana utilizada no processo CVD e melhorar a segurança do pessoal de laboratório, também foi instalada uma válvula na entrada da linha de silana independente de todas as outras e conectada ao controlador 781. Assim, a tubulação só é preenchida momentos antes do início da deposição de forma a minimizar a exposição ao gás.

A pressão interna da câmara de reação é medida através de um manômetro (MKS Baratron®), que opera na faixa de 0 a 10.000 mTorr, interligado ao controlador da válvula throttle, que ajusta o bombeamento da bomba de vácuo. A pressão é configurada manualmente no início do processo e o controlador da válvula throttle se

encarrega de mantê-la no valor estabelecido conforme os gases vão sendo inseridos na câmara de reação. A bomba de vácuo utilizado no Reator Vertical é de paletas rotatórias, de dois estágios com capacidade de 28 m³/h, suficiente para que a câmara de reação atinja a pressão desejada em poucos minutos. Nos casos em que a pressão excede o limite superior de leitura do Baratron, a medição foi feita por um manovacuômetro convencional, de membrana, localizado à frente do Reator, com capacidade para medidas até acima da pressão atmosférica se necessário.

Controlador 781 – Reator Epitaxial

Programa n° 1

Deposição de Silício Policristalino

Passo	Duração	Descrição	Função	Nitrogênio	Hidrogênio Entrada	Hidrogênio Linha	Silana Linha	Reação	Silana entrada	Silana Valv. Pneu	Silana St. 1	Silana St. Pt. 2
			Número da Chave	2	3	7	11	12	13	14	27	28
Abrir válvulas de todas as linhas, certificar que os cilindros de SiH ₄ e H ₂ estão fechados Válvula Throttle em abertura máxima (controle manual)												
0	10'	Purga inicial do sistema		•	•	•	•	•	•	•		•
Abrir os cilindros, ajustar leitura de alta pressão da Silana para o valor desejado.												
1	20'	Admissão de N ₂		•	•				•			
2	20'	Vácuo			•				•			
3	3'	Admissão de N ₂		•	•				•			
4	5'	Vácuo			•				•			
5	3'	Admissão de N ₂		•	•				•			
6	5'	Vácuo			•				•			
Ativar controle automático da Válvula Throttle												
7	3'	Admissão de N ₂		•	•				•			
8	6'	Admissão de H ₂			•	•		•	•			
Ajustar potência do Motor Gerador												
9	20'	Aquecimento em atmosfera de H ₂			•	•		•	•			
10	30"	Admissão de SiH ₄			•	•		•	•	•		
11		Deposição do filme			•	•	•	•	•	•	•	
12	6'	Retirada de SiH ₄ residual			•	•			•	•		
Desligar potência do Motor Gerador e fechar cilindro de H ₂ Válvula Throttle em abertura máxima (controle manual) Realizar purga da Silana na cabine, se necessário												
13	30'	Resfriamento em atmosfera de N ₂		•	•				•			
14	15'	Purga da tubulação		•	•	•	•	•	•	•		•
15	10'	Circulação de N ₂		•								

Figura 3.6: Exemplo de programa utilizado para processo CVD no Reator Vertical

O único sistema desprovido de controle automático é o ajuste de temperatura do susceptor (figura 3.7). Para isso, utiliza-se um variac que atua sobre o motor gerador de

RF e controla a potência do sinal de saída e, assim, a potência aplicada para o susceptor de grafite. O variac permite um controle em porcentagem do sinal (0 a 100%), que na faixa de trabalho aplicada (650° C a 1000° C) tem resposta praticamente linear com a temperatura. A aferição dos valores de temperatura sobre o susceptor de grafite e sobre as lâminas de silício foi feita utilizando um pirômetro de infravermelho.

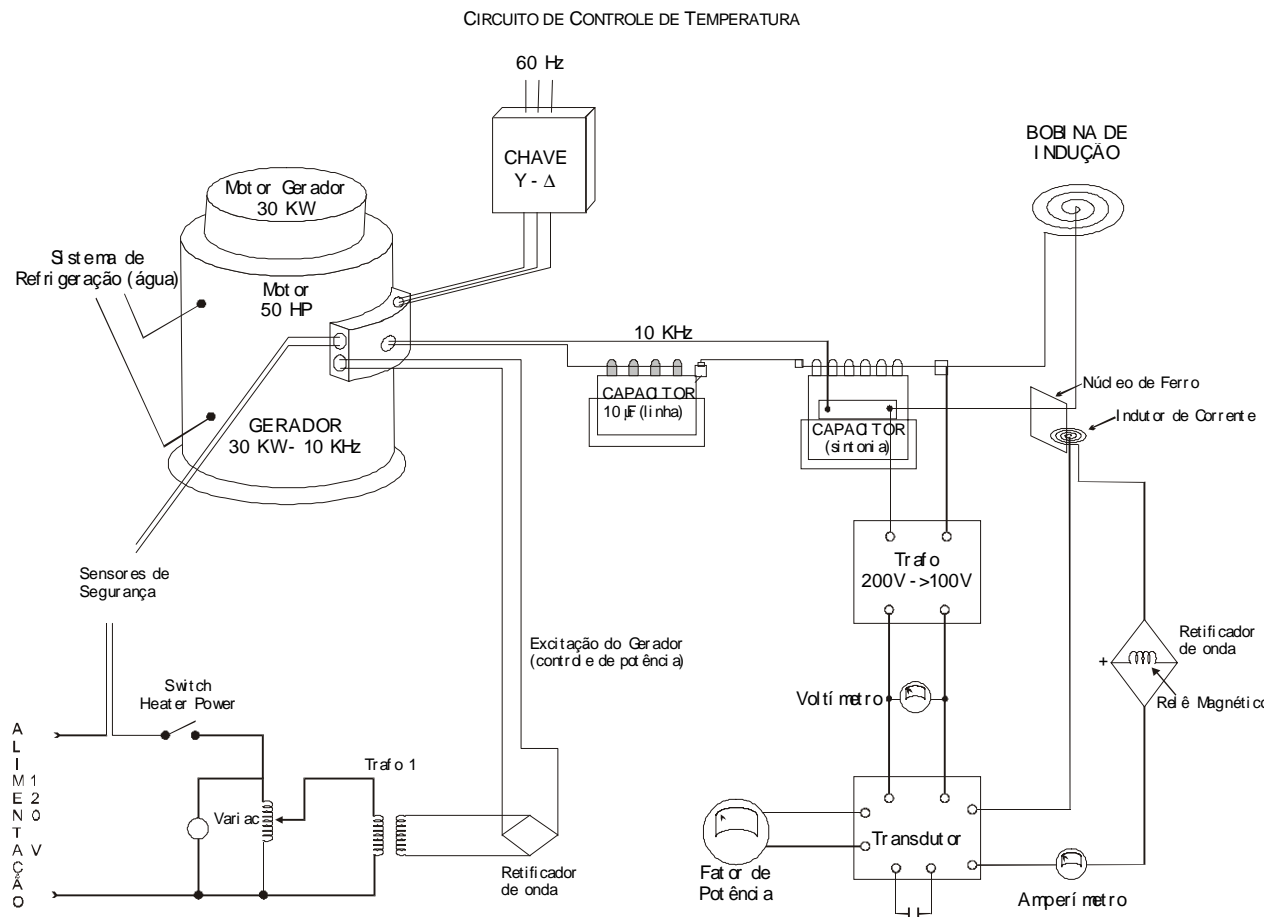


Figura 3.7: Circuito de controle de Temperatura do Reator Vertical

Verificamos nesta aferição que a temperatura da superfície do substrato é cerca de 100°C menor que a superfície do susceptor. Os valores de temperatura utilizados neste trabalho referem-se à temperatura do substrato.

A temperatura pode variar também com a distância da grafite à bobina de indução situada abaixo deste, devido ao acoplamento da radiação de RF produzida pela bobina. O melhor acoplamento de RF, verificado experimentalmente, ocorre com a separação

de 15 a 25 mm, de forma que optamos pela maior distância (25 mm) para a deposição dos filmes.

Junto ao variac encontram-se três medidores para as condições de saída de potência do motor-gerador: um voltímetro, um amperímetro e um medidor do fator de potência (FP). O FP é um indicativo do acoplamento RF entre a bobina e o susceptor. Se o seu valor não estiver em uma determinada faixa permitida (0,9 a 1) há necessidade de acrescentar ou reduzir a carga do banco de capacitores do circuito RLC responsável pela geração do sinal de RF, o que altera a frequência da radiação produzida e daí todo o comportamento do Reator Vertical.

3.4 - LINHAS DE GÁS

O Reator Vertical está dotado de três cabines de segurança para alocação dos gases a serem usados no processo CVD, sendo que duas são utilizadas no momento, uma para a silana e outra para o hidrogênio. Cada uma das cabines comporta dois cilindros de gás com capacidade de 7 a 10 m³ de gás comprimido, um para o gás de processo e outro de nitrogênio que é utilizado para a purga da linha do gás de processo e/ou como gás de arraste para o processo CVD.

Ambas as linhas de gás de processo e N₂ contam com um *manifold* dotado de um conjunto de manômetro e regulador de pressão de saída e um outro manômetro para indicação da pressão interna, facilitando o controle de consumo dos gases.

A linha do gás de processo é dotada ainda de uma válvula pneumática NC, ligada a um sensor de fluxo através de um controle de segurança localizado na parte superior da cabine. Este controle pode ser acionado remotamente e está interligado a um sistema de detecção de gases configurado para interromper a linha de gás de silana caso a concentração interna do console ou próximo à câmara de reação atinja metade da TLV estipulada pelo MSDS (2,5 ppm) [27]. Toda a linha pode ser purgada com o uso de N₂ através de um venturi, o que é realizado após cada processo a fim de que não ocorra acúmulo do gás silana em nenhum momento enquanto o Reator não estiver sendo utilizado.

O Reator Vertical dispõe das seguintes linhas de gás:

- Silana (SiH_4);
- Diclorosilana (SiH_2Cl_2);
- Ácido Clorídrico (HCl);
- Hidrogênio (H_2);
- Nitrogênio (N_2);
- Vaporizador;
- Gás de arraste (*Carrier*);
- Linha Reserva;
- Dopantes;

A linha gás de arraste não tem conexão direta com o restante da linha de processo e trabalha em conjunto com a linha vaporizador. Inserindo um gás de arraste (normalmente N_2 ou H_2) é feito este borbulhar dentro de um recipiente que contém um componente líquido para a reação (triclorosilana, por exemplo), após o que, o novo fluxo é medido no rotâmetro da linha vaporizador. A diferença entre as medidas permite determinar a quantidade de vapor de reagente líquido que está sendo inserido no sistema.

Os dopantes podem ser inseridos através de outras três linhas, dotadas de sensores de fluxo de massa, permitindo um controle muito mais fino e possibilidade de dopagem in-situ do filme depositado.

Como pode ser verificado na figura (3.8), a distribuição das linhas internas no console de controle consiste de duas malhas, uma para componentes de processo CVD propriamente dito (dopantes, SiH_2Cl_2 , SiH_4 e vaporizador) e outra para componentes de arraste e outros gases (N_2 , H_2 , HCl , *carrier* e *spare*). Para o caso dos componentes do processo CVD, a malha é direcionada por uma válvula de três vias para purga (via NO), uma entrada para a câmara de reação que não passa sobre o suscepter de grafite e, portanto, não sofre o aquecimento necessário para o processo de deposição do filme. Nesta condição, os gases são arrastados pela bomba de vácuo direto para o lavador de gases, sem que sofram reação. Ativando esta válvula, o fluxo de gases de processo mistura-se ao de gases de arraste (via NC), sendo direcionado para a superfície do

substrato aquecido sobre o susceptor. Este tipo de procedimento é necessário a fim de minimizar as variações de pressão que surgem quando da injeção dos gases de processo na câmara de reação.

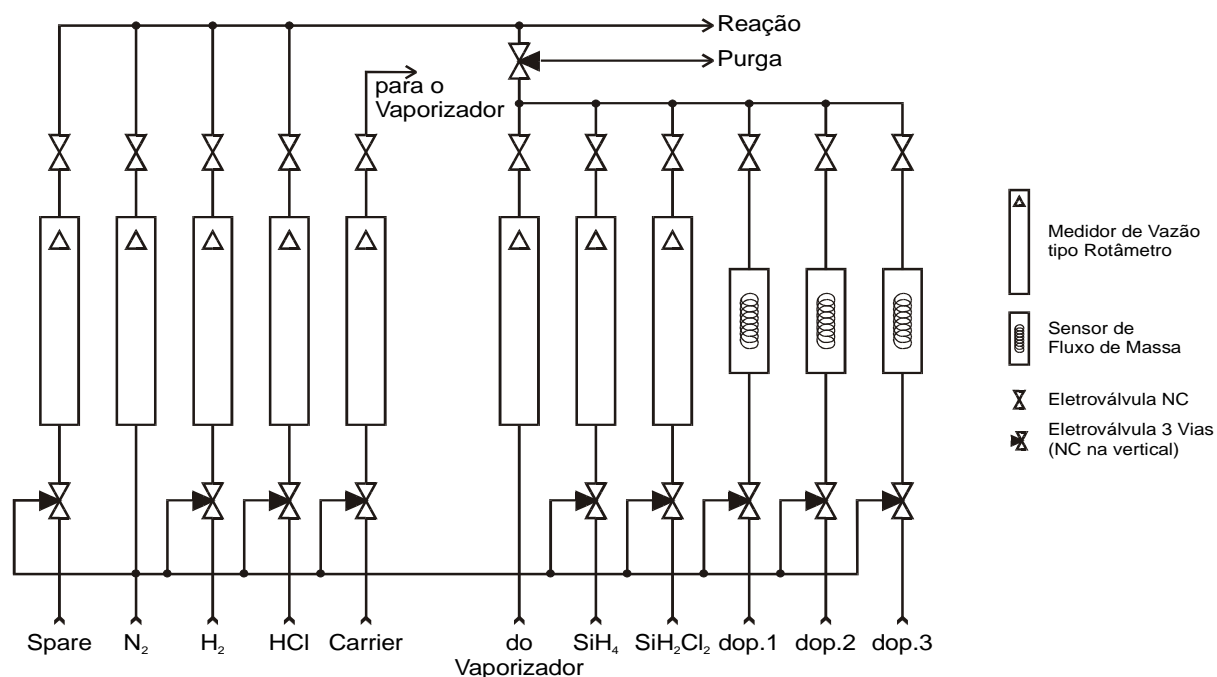


Figura 3.8: Linhas de gás do "console"

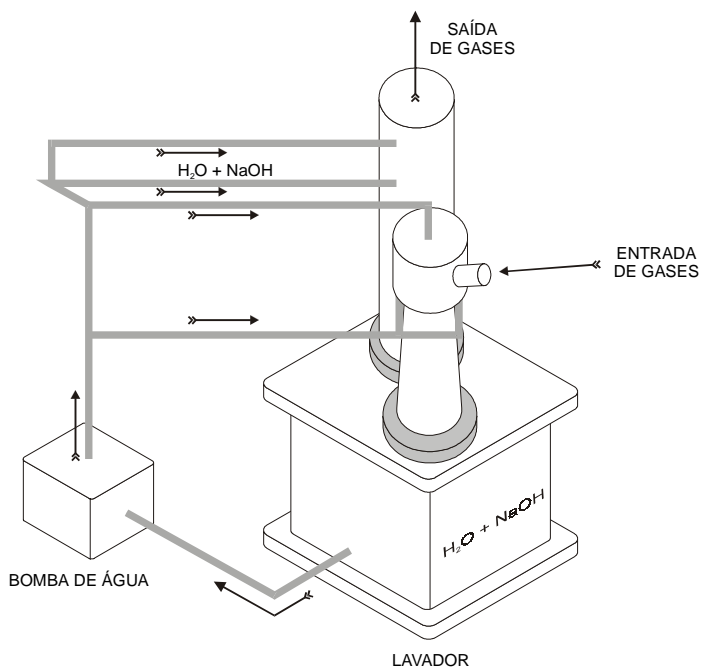
As válvulas anteriores aos medidores de vazão são todas conectadas a linha de N₂, através da via NO, o que fornece ao sistema um fator de segurança. Caso ocorra uma queda de energia, o fluxo de todos os reagentes é automaticamente interrompido, preenchendo a tubulação com gás inerte diminuindo, com isso, o risco de acidentes.

3.5 - LAVADOR DE GASES

Ao fim do processo os resíduos gasosos da câmara de reação, linhas e cabines de gases são dirigidos para um lavador de gases (*scrubber* na figura 3.1). O lavador é feito todo em acrílico e é composto por um reservatório com dimensões de 60x60x40 cm aproximadamente e duas torres de lavagem.



(a)



(b)

Figura 3.9: Lavador de gases do Reator Vertical. (a) lavador em funcionamento. (b) esquemático

As sobras gasosas são dirigidas primeiramente a uma pequena câmara na entrada do lavador de gases (figuro 3.9) que conta com chuveiros ascendentes e descendentes, dispersando uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio a 10% em volume. Após, o gás segue para a segunda torre, dotada de uma grande quantidade de malhas plásticas e um segundo chuveiro. Um terceiro chuveiro colocado acima deste, forma um feixe fino e contínuo de solução, o que garante uma boa neutralização de todo o gás que entra no lavador. Um exaustor colocado à saída da segunda torre garante o sentido de fluxo do gás durante o processo de lavagem.

A tonalidade escura da solução de NaOH mostrada na figura (3.9-a) é devido à reação desta com os resíduos do Reator Vertical e das linhas de gases que se verifica de forma violenta, quando a quantidade de silana inserida para a lavagem é bastante grande e se manifesta na forma de combustão espontânea (chama) ou de uma explosão. Em processos de deposição bem controlados, não ocorrem reações deste tipo, pois a quantidade de SiH_4 não consumida no processo é pequena.

CAP. 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados das deposições de filmes de Si-poli efetuadas no Reator CVD Vertical descrito no capítulo anterior. As discussões foram feitas em termos de análises morfológicas e elétricas de amostras obtidas. Procuramos analisar o comportamento deste Reator Vertical e mostrar as influências individuais de cada parâmetro do processo CVD sobre a deposição e morfologia dos filmes de Si-poli obtidos.

4.1 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As deposições foram realizadas em diferentes condições de processo, onde variamos os parâmetros temperatura (T), pressão total (P), quantidade de silana (QSiH_4) e a quantidade de gás diluente (QH_2), individualmente ou em conjunto para a verificação de sua influência no processo de LPCVD. Todas as deposições foram feitas sobre lâminas de silício tipo p, com orientação $\langle 100 \rangle$, cobertos com uma camada de óxido crescido termicamente de espessura $0,6 \mu\text{m}$, com tempos de deposição (t_d) de 20 a 60 minutos.

As experiências iniciais de deposição foram efetuadas em ambiente de 100% de silana, tomando como base os parâmetros comumente empregados em processos LPCVD de 0.2 – 10 Torr e temperaturas da ordem de 580 – 700 °C [1, 25, 30, 32-33, 57-58]. A partir dos resultados observados nestes experimentos iniciais, alteramos os parâmetros de deposição a fim de atingirmos as condições que permitiram a deposição de filmes de Si-poli com a qualidade desejada.

O principal parâmetro que levamos em consideração nesta fase inicial foi a quantidade de silana utilizada para a deposição dos filmes de Si-poli. A tabela 4.1 apresenta resumidamente as condições de processo empregadas na obtenção do Si-poli. A flexibilidade oferecida pelo Reator Vertical possibilita o uso de uma larga faixa de trabalho para todos os parâmetros de processo.

Tabela 4.1: Faixas de trabalho dos parâmetros empregados na deposição de Si-poli por LPCVD no Reator Vertical

	100% SiH ₄	SiH ₄ + H ₂
Pressão	0,3 – 5 Torr	5 – 100 Torr
Temperatura	580 – 800 °C	620 – 1000 °C
QSiH ₄	10 – 60 sccm	
QH ₂	0 sccm	980 – 36100 sccm
t _d	20, 30, 60 minutos	

Antes de cada uma das deposições, a Câmara de Reação e as linhas de gás foram limpas por uma evacuação completa do sistema durante 10 min seguidos por fluxo contínuo de nitrogênio e nova etapa de vácuo durante 20 min cada um. Posteriormente realizamos 2 ciclos de circulação de nitrogênio por 3 min intercalados por períodos de 5 min em vácuo.

O fluxo de silana utilizado no processo foi controlado através de um sensor de fluxo de massa (MFC) e o fluxo de hidrogênio foi controlado através de um medidor de fluxo tipo rotâmetro. A pressão foi medida por um sensor de membrana capacitiva (Baratron) até 10 Torr e acima deste valor, com um manovacuômetro instalado junto à base da Câmara de Reação. A temperatura usada no processo foi medida sobre a lâmina de silício utilizando um pirômetro de infravermelho.

Diversas amostras foram selecionadas para dopagem por implantação iônica a fim de analisarmos as características elétricas. As impurezas implantadas foram P, a doses de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, e As a dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, todas com energia de 150 keV. A ativação elétrica de impurezas e a reconstrução da rede cristalina foram feitas por recozimento em forno de RTP em atmosfera de N₂, a 960 °C durante 40 seg. Algumas destas amostras foram fotogravadas e posteriormente corroídas por plasma para formação de degraus a fim de verificarmos a espessura e a taxa de crescimento dos filmes depositados.

As amostras obtidas foram analisadas quanto à cristalinidade por espectroscopia micro-Raman (espectro Raman); quanto à estrutura cristalina por Difração de Raios-X (XRD) e quanto à superfície por Microscopia de Força Atômica (AFM) em modo de contato. A caracterização elétrica foi feita utilizando a técnica de Medida de Quatro Pontas para determinação da resistência de folha (R_S).

4.2 - INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSO

4.2.1 - TEMPERATURA

A influência da temperatura de deposição na qualidade do filme obtido foi analisada na faixa de 580 °C a 800 °C, em atmosfera de 100% de silana, e de 620 °C a 1000 °C em atmosfera de silana diluída em hidrogênio.

Todos os filmes obtidos foram analisados inicialmente através de espectroscopia micro-Raman pois esta técnica apresenta uma rápida resposta qualitativa do filme depositado. Além de ser não destrutiva, a análise do espectro nos permite identificar facilmente se o filme é cristalino ou amorfo. O espectro Raman depende da estrutura das ligações entre os átomos do material. Se o silício estiver organizado de forma cristalina, o sinal medido será devido a níveis de energia de vibração bem definidos, característico de ligações em uma estrutura periódica (cristal), produzindo uma resposta intensa, vista como um pico estreito em 522 cm^{-1} . Na fase amorfa as ligações desordenadas não apresentam essa simetria e a espectroscopia Raman mostra todos os modos de vibração permitidos em uma grande faixa do espectro com centro em torno de 483 cm^{-1} [41, 58]. A figura 4.1 exemplifica um filme típico com estas características, obtidos no Reator Vertical. Nota-se claramente a formação do silício policristalino com pico em 522 cm^{-1} obtido numa determinada condição de deposição (espectro superior) e um filme amorfo obtido em uma outra condição (espectro inferior). O espectro do Si-poli pode se apresentar como uma superposição de ambos com a parte correspondente ao sinal amorfo (detalhe no espectro superior da figura 4.1) tanto mais intenso quanto maior for a região amorfa no filme analisado. Como a fase amorfa não se torna eletricamente ativa por dopagem [1, 5-8], é interessante do ponto de vista para aplicação em portas MOS, que esta quantidade seja mínima, com a perturbação do espectro referente a esta fase tão baixo quanto possível.

A figura (4.2) apresenta o espectro Raman de algumas amostras depositadas em diferentes condições de temperatura para atmosfera de 100% de SiH_4 (figura 4.2-a) e de SiH_4 diluída em hidrogênio (figura 4.2-b). O espectro Raman de uma amostra de Si-monocristalino também é apresentado como referência.

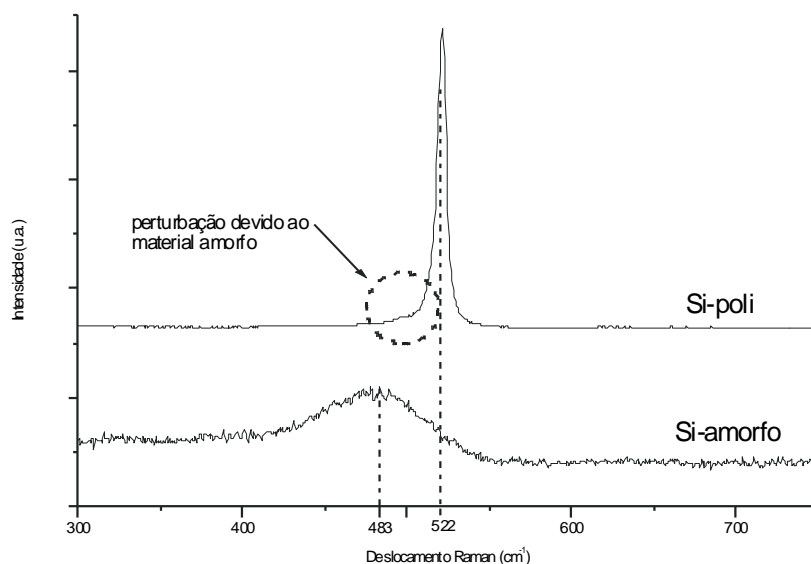


Figura 4.1: Espectro Raman de um filme amorfo (abaixo) e policristalino (acima) depositado no Reator Vertical LPCVD.

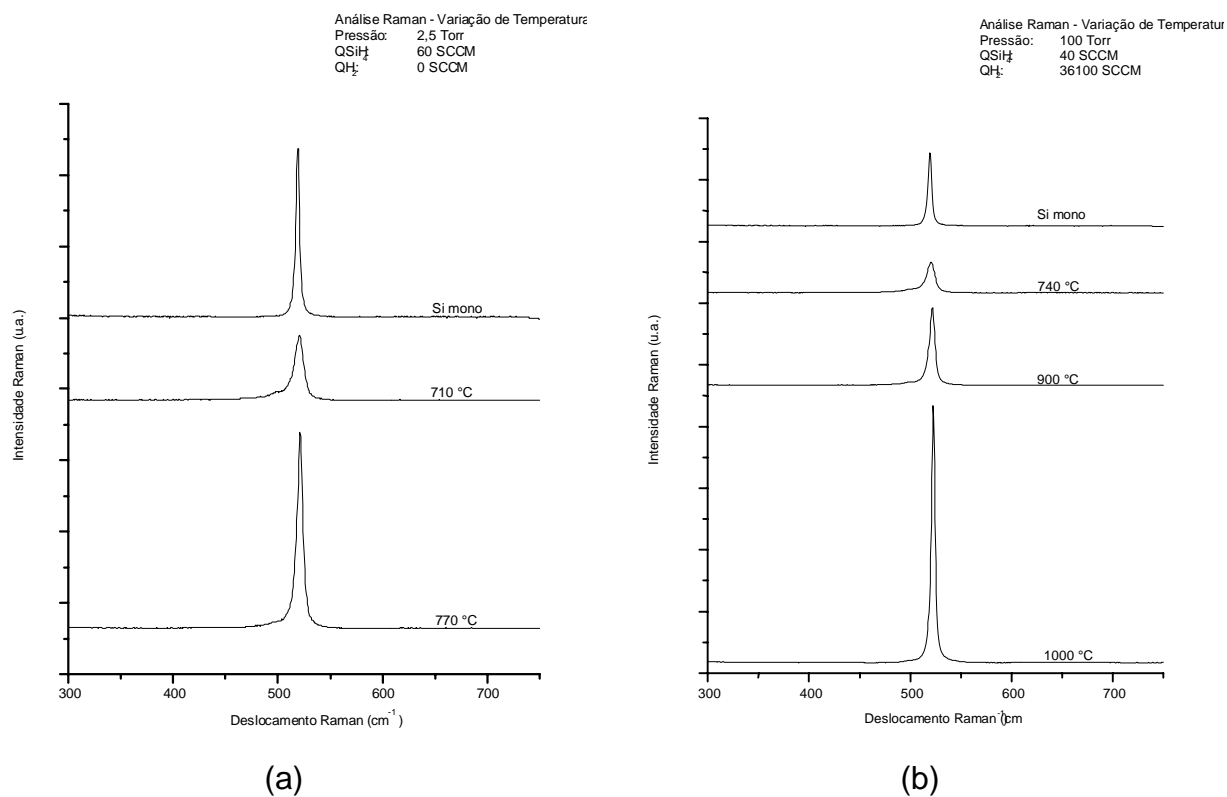


Figura 4.2: Espectro Raman de filmes de Si-poli obtidos em atmosfera de 100% de SiH₄ (a) e SiH₄ diluída (b) tendo a temperatura de deposição como parâmetro.

Observamos a partir desta figura que todos os filmes depositados apresentam o espectro característico do Si-poli independentemente dos parâmetros de processo com uma baixa quantidade de material amorfo, pois os espectros apresentam o sinal intenso relativo a fase cristalina dos grãos do Si-poli e uma pequena perturbação relativa a fase amorfa presente nas regiões de contorno dos grãos.

Os resultados Raman mostram ainda que aumentando a temperatura de deposição observa-se um sinal mais intenso (em relação ao sinal de fundo) e mais estreito, tanto para filmes depositados em atmosfera de 100% de silana (figura 4.2-a) como para silana diluída em H_2 (figura 4.2-b). Isto significa que os filmes apresentam melhor qualidade cristalina com o aumento da temperatura; os cristais têm menor quantidade de defeitos (deslocamentos e/ou grãos geminados) e pouca perturbação na rede (stress, defeitos pontuais e impurezas) [41]. A baixa intensidade de sinal amorfo observada na figura (4-2) indica um filme quase completamente cristalizado, com poucas regiões amorfas provavelmente presentes nas áreas de contorno dos grãos e que estas áreas diminuem com o aumento da temperatura. Esta melhora na cristalinidade do filme em função da temperatura também têm sido observada também por diversos autores [41, 43, 59].

Esta melhora na qualidade cristalina com o aumento da temperatura, observada nos resultados Raman dos filmes obtidos, pode ser explicada em termos de regime de deposição. A temperaturas da ordem de 700 – 1000 °C, que é o caso das amostras apresentadas na figura (4.2), a taxa de reação é bastante alta sendo limitada pela quantidade de material que atinge a superfície do substrato (regime limitado por transporte de massa) [1, 3]. Nestas condições, não há supersaturação dos reagentes na superfície de deposição e todo o material adsorvido reage prontamente para a inclusão na rede cristalina. Quando empregamos temperaturas mais baixas (regime limitado por taxa de reação), a quantidade de Si adsorvida é maior do que a velocidade de incorporação ao filme depositado levando à formação de uma rede cristalina com maior quantidade de defeitos e se reflete em um espectro Raman de menor intensidade e base mais larga.

A tabela (4.2) apresenta um resumo dos resultados Raman obtidos para diversos outros filmes em diferentes temperaturas e condições de deposição.

Tabela 4.2: Variação da qualidade do filme em função da temperatura no Reator Vertical de acordo com os resultados Micro-Raman.

Amostra	Pressão (Torr)	QH ₂ (SCCM)	QSiH ₄ (SCCM)	Temperatura (°C)	Qualidade do Filme
Si1	1	0	50	710	Melhora com aumento de temperatura
Si2				770	
Si3	1,5	0	60	710	Melhora com aumento de temperatura
Si4				770	
Si5	2,5	0	60	710	Melhora com aumento de temperatura
Si6				770	
H1	5	4800	40	800	Melhora com aumento de temperatura
H2				850	
H3	10	8600	10	740	Melhora com aumento de temperatura
H4				900	
H5	10	980	20	680	Melhora com aumento de temperatura
H6				740	
H7	10	4800	20	680	Melhora com aumento de temperatura
H8				740	
H9	10	4800	40	680	Melhora com aumento de temperatura
H10				740	
H11				800	
H12				850	
H13	100	36100	40	740	Melhora com aumento de temperatura
H14				900	
H15				1000	

Esta tabela mostra que a qualidade Raman dos filmes obtidos nas diversas condições de deposição, melhora com o aumento da temperatura independentemente das demais condições utilizadas no processo. À temperaturas abaixo de 700 °C, em geral, os filmes obtidos no Reator Vertical foram quase sempre amorfos. Por outro lado, todos os filmes depositados a temperaturas superiores a 700 °C apresentaram características similares aos resultados mencionados no início deste item, mostrando os filmes obtidos, uma boa cristalinidade.

Dados mais específicos sobre a estrutura cristalina dos filmes depositados foram obtidos através de medidas de Difração de Raios-X (XRD). O XRD nos fornece informações a respeito da textura, orientação preferencial, tamanho dos grãos e a quantidade dessas estruturas que constituem o filme depositado [1, 41, 52]. Foram medidos apenas os primeiros três picos de difração, que correspondem à textura <111> em ângulo (2θ) de aproximadamente 28,6°; <220> e <311> em torno de 47,4° e 57,3°

respectivamente. A figura (4.3) mostra o perfil de difração medidos em algumas amostras de Si-poli, depositadas à temperatura de 800 e 850 °C.

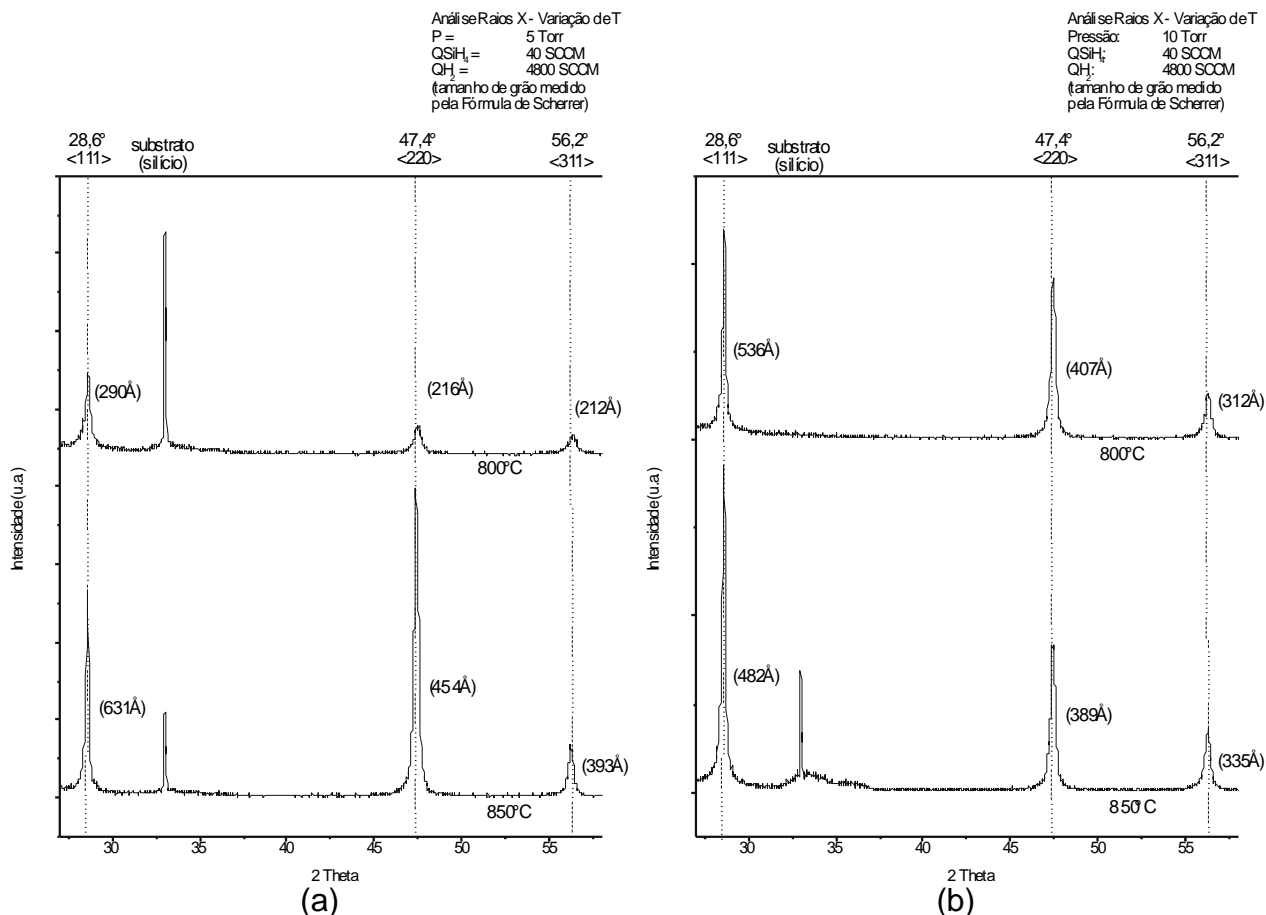


Figura 4.3: Espectros XRD de algumas amostras obtidas à temperatura de 800 e 850 °C. Os valores entre parênteses indicam o tamanho de grão estimado pela Fórmula de Scherrer.

Um dos pontos marcantes que se observa das medidas XRD na figura (4.3), é que mesmo um pequeno aumento de 50 °C na temperatura de deposição dos filmes, alteram significativamente a constituição desses filmes, o que se percebe pela variação nas intensidades do espectro XRD para as três direções de orientação cristalográfica. Esta mudança do Si-poli depositado não está associada somente à alteração da temperatura, mas sim a uma correlação dos efeitos da temperatura e pressão utilizadas no processo CVD. Nota-se ainda da figura (4.3), que no caso dos filmes obtidos a 5 Torr (figura 4.3-a), o aumento de 50 °C na temperatura de deposição aumenta consideravelmente a formação da textura <220>, enquanto que a mesma variação de

temperatura em deposições feitas a pressão de 10 Torr (figura 4.3-b) apresenta um aumento mais significativo das intensidades XRD nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$, ou seja, de estruturas nos planos $\langle 111 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$.

As alterações na estrutura cristalina dos filmes depositados podem ser analisadas de uma maneira mais clara determinando-se a textura do filme obtido, ou seja, a sua Orientação Preferencial (PO). A PO é calculada comparando as intensidades normalizadas dos picos de Difração de Raios-X com os valores esperados para um filme de orientação randômica. A normalização é feita em relação ao pico da direção $\langle 111 \rangle$ e divide-se os valores obtidos por 1,00; 0,37 e 0,18 respectivamente para as direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$ [1, 60]. O resultado final apresenta a proporção relativa de cada direção cristalográfica no filme depositado. A tabela (4.3) apresenta os dados determinados a partir das medidas XRD, indicando a variação das intensidades relativas normalizadas e do tamanho dos grãos em função da temperatura, para filmes obtidos em diferentes condições de processo.

Tabela 4.3: Variação do tamanho do grão e intensidade do sinal de XRD em função da temperatura. Os valores de “int” representam a intensidade normalizada em relação a um filme padrão de orientação randômica [1, 60].

Amostra	Pressão (Torr)	QH ₂ (SCCM)	QSiH ₄ (SCCM)	Temperatura (°C)	XRD (tamanho do grão em Å)					
					$\langle 111 \rangle$	Int.	$\langle 220 \rangle$	Int.	$\langle 311 \rangle$	Int.
Si3	1,5	0	60	710	n/a	n/a	498	12,4	107	2,6
Si4				770	152	1	130	1	131	0,9
H1	5	4800	40	800	290	1	216	0,9	212	1,4
H2				850	631	1	454	4,1	353	1,4
H11	10	4800	40	800	536	1	407	2	312	1,2
H12				850	719	1	735	0,2	574	0,5
H13	100	36100	40	740	172	1	678	43,7	267	3,1
H14				900	732	1	974	0,2	503	0,4
H15				1000	1744	1	953	1,9	1765	0,4

Comparando as intensidades relativas normalizadas, podemos notar que a temperatura exerce uma influência mais expressiva do que a pressão total nas direções de crescimento, pois deposições realizadas em temperaturas razoavelmente próximas, mas com as demais condições totalmente diferentes, levaram à formação de filmes com estrutura cristalina semelhantes. Este fato pode ser verificado em deposições feitas a temperaturas da ordem de 700 °C (amostras Si3 e H13) cujos filmes mostram uma

textura $\langle 220 \rangle$ bastante acentuada (intensidade relativa normalizada muito maior que nas demais direções), enquanto que filmes depositados a temperaturas próximas de 800 °C (amostras Si4, H1 e H7) apresentam uma estrutura tendendo ao randômico (intensidades relativas normalizadas próximas à unidade para todas as direções). Embora não seja tão expressiva quanto a temperatura, a pressão também influencia as características morfológicas do filme depositado. Este fato pode ser notado comparando as amostras H1 e H7 com as amostras H2 e H8, obtidas com a mesma variação da temperatura (50 °C), mas a diferentes pressões de deposição (5 e 10 Torr). A amostra H1 (800 °C, 5 Torr) mostra uma textura próxima ao randômico. Aumentando a temperatura de processo, amostra H2 (850 °C, 5 Torr), o filme depositado exibe uma modificação na estrutura cristalina em relação à amostra H1, com PO na direção $\langle 220 \rangle$. Com a mesma variação de temperatura para os filmes depositados a 10 Torr, a estrutura cristalina variou de uma textura também praticamente randômica (amostra H7, 800 °C) para uma textura orientada na direção $\langle 111 \rangle$ (amostra H8, 850 °C).

A tabela (4.3) mostra também o tamanho de grão dos filmes depositados, determinados pela Fórmula de Scherrer [1, 41, 52] a partir dos dados de XRD. Os valores obtidos indicam que o tamanho do grão aumenta com a temperatura de deposição (mantendo os outros parâmetros constantes), em todas as condições de crescimento, independente do tipo de atmosfera utilizada (100% SiH₄ ou SiH₄ diluída) ou a pressão utilizada no processo. Este aumento não ocorre necessariamente em todas as direções de crescimento simultaneamente, como se verifica no caso dos tamanhos de grãos obtidos para a direção $\langle 220 \rangle$ nas amostras Si4 (130 Å) e H15 (953 Å), que são menores que o das amostras Si3 (498 Å) e H14 (794 Å) obtidos a uma temperatura menor. Este crescimento do grão não ocorre na mesma proporção para todas as direções cristalinas, pois a dinâmica de deposição faz com que uma orientação seja mais beneficiada que as outras a dada condição de processo.

A influência da temperatura na estrutura cristalina (direção de crescimento e tamanho dos grãos) tem sido estudada por vários autores [1, 4, 21, 41, 43, 52-53, 60-62]. Há um consenso em todos os casos que deposições realizadas em temperaturas mais elevadas levam a um filme de melhor qualidade cristalina e com grãos de maior

diâmetro. Isso ocorre porque a deposição de Si-poli é basicamente um processo de superfície [30], portanto a difusão de superfície das espécies envolvidas é um componente importante para a evolução de todo o processo. Condições de deposição que permitam ao silício adsorvido difundir por distâncias maiores antes de ser imobilizado por novos átomos adsorvidos em seqüência facilitam a incorporação dos átomos à rede cristalina dos núcleos formados. Segundo Kamins [1, 54], a temperatura influencia de forma exponencial a distância de difusão de superfície (L) (eq. 1), assim, pequenas variações neste parâmetro levam a uma forte alteração na estrutura final do filme como mostram os resultados Raman e XRD das amostras depositadas no Reator Vertical. L é definido como [1]:

$$L \approx \sqrt{Dt} \sim \frac{1}{\sqrt{R_d}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) P^{-n} \quad (\text{eq. 1})$$

onde

- D é o coeficiente de difusão de superfície;
- t é o tempo disponível para difusão;
- R_d é a taxa de deposição;
- E_a , energia de ativação do processo CVD;
- k é a constante de Boltzman;
- T é a temperatura de processo;
- P é a pressão total do processo e
- n é um numero positivo e muito menor que 1.

A equação (1) mostra que a pressão também é um parâmetro a ser considerado em vista da difusão das espécies na superfície do substrato. Embora tenha uma influência menos expressiva que a temperatura, este fator explica os diferentes comportamentos apresentados nas amostras H2 e H8 em relação às amostras H1 e H7, que foram depositadas com a mesma variação de temperatura, mas utilizando valores de pressão total diferentes.

A influência da temperatura sobre a estrutura interna do Si-poli se faz sentir também na superfície do filme depositado. Medidas de AFM realizadas sobre áreas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ mostraram que a rugosidade do filme é bastante sensível à variação de temperatura. O aumento da temperatura aumenta a rugosidade em quase 20 vezes para determinadas condições de processo. A figura (4.4) mostra micrografias de AFM de algumas amostras depositadas a diferentes temperaturas em atmosfera de 100% de silana (a e b) e em atmosfera de silana diluída (c e d).

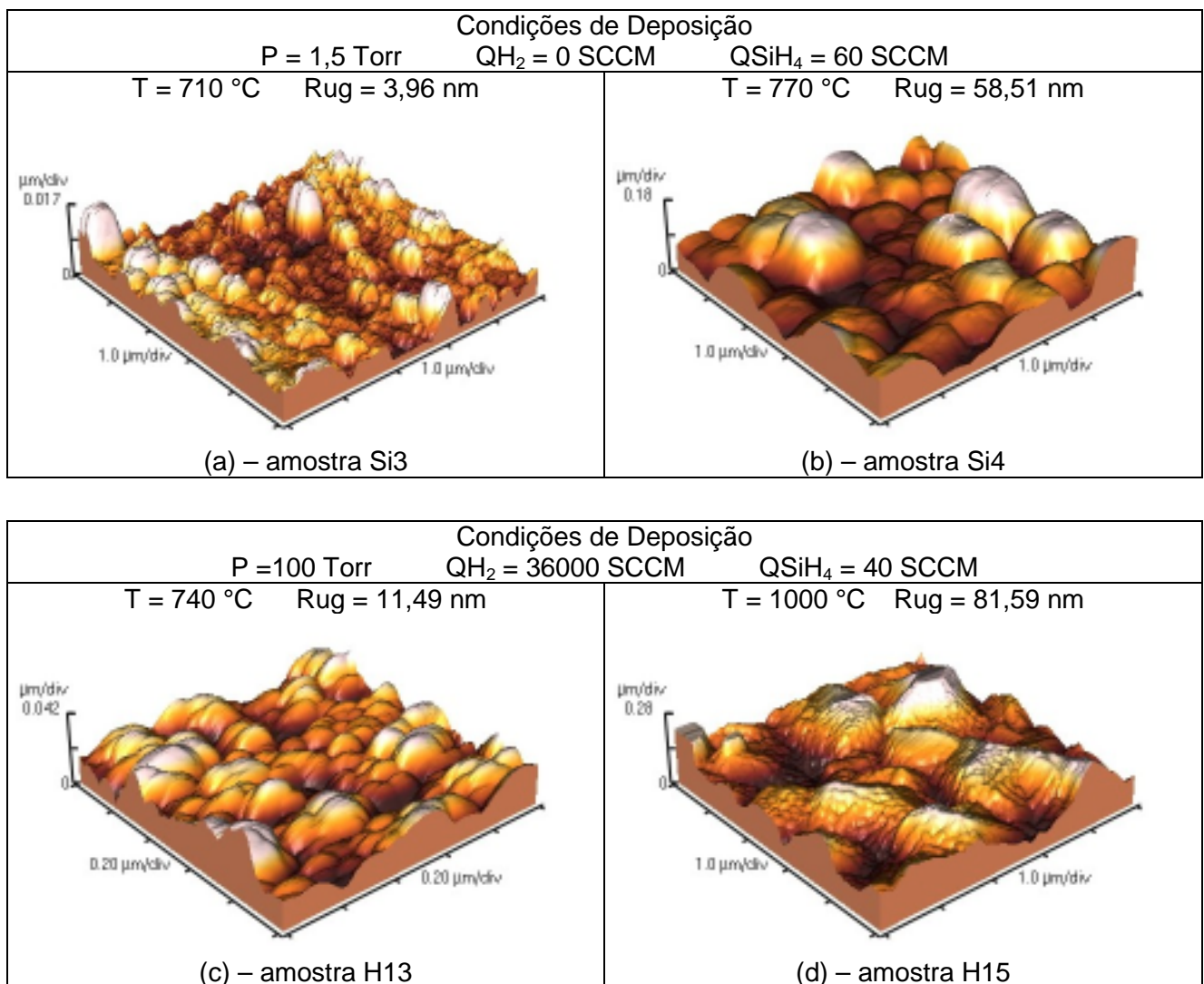


Figura 4.4: Micrografias AFM indicando a variação da rugosidade em função da temperatura. A escala vertical nas figuras (a) e (c) é que nas figuras (b) e (d) em uma ordem de grandeza menor

Verificamos que um aumento na temperatura, mantendo constantes os demais parâmetros, aumenta a rugosidade de 3,96 nm para 58,51 nm em atmosfera de 100% de SiH_4 e de 11,49 nm para 81,59 nm em atmosfera de silana diluída em hidrogênio. Este mesmo comportamento foi também verificado para outras amostras, conforme apresentado na tabela (4.4) e se encontra em concordância com os resultados obtidos por Kamins [1], embora algumas das amostras analisadas tenham apresentado rugosidades bem maiores do que a encontrada na literatura [1, 51].

Tabela 4.4: Rugosidade das amostras de Si-poli medidas por AFM em função da temperatura.

Amostra	Pressão (Torr)	QH_2 (SCCM)	QSiH_4 (SCCM)	Temperatura (°C)	D Médio (Å)	PO	Rugosidade (nm)
Si3	1,5	0	60	710	202	Rand	3,96
Si4				770	138		58,51
H1	5	4800	40	800	239	311	42,71
H2				850	479	110	88,11
H11	10	4800	40	800	418	110	37,51
H12				850	676	111	50,88
H13	100	36100	40	740	372	110	11,49
H14				900	736	111	16,02
H15				1000	1487	110	81,59

Analizando os valores da rugosidade e os dados extraídos das medidas XRD (tabela 4.3), percebe-se que a rugosidade depende na verdade das características morfológicas do filme (tamanho de grão e orientação preferencial). Como a temperatura altera estas características, a rugosidade tem seu valor alterado por consequência.

A rugosidade tende a ser menor quando o tamanho dos grãos na direção $\langle 220 \rangle$ é maior que nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$ (amostras Si3, H13 e H14) e é maior nas situações inversas (filme de grãos de tamanho aproximado em todas as direções ou maior nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$). Isto explica o comportamento inverso da rugosidade em função da temperatura observado nas amostras Si3 e Si4, onde temos uma rugosidade maior para um tamanho médio de grão menor. A amostra Si3 apresenta grãos e intensidade relativa na direção $\langle 220 \rangle$ quase 5 vezes maior que na direção $\langle 311 \rangle$. A direção $\langle 111 \rangle$ não foi detectada pela análise XRD (tabela 4.3). Isso significa que a superfície do filme depositado nestas condições possui uma superfície fortemente orientada e, portanto, com menores variações de altura de um grão para

outro, visto que grãos vizinhos provavelmente apresentam a mesma orientação cristalina, com planos separados apenas com um degrau entre eles. As amostras H13 e H14 também apresentam um comportamento similar com um tamanho de grão e/ou intensidade relativa normalizada maior na direção $\langle 220 \rangle$. Ao aumentarmos a temperatura de 710 °C (amostras Si3) para 770 °C (amostra Si4), formam-se grãos na direção $\langle 111 \rangle$ e o tamanho dos grãos de direção $\langle 220 \rangle$ é reduzido de 498 Å para 130 Å, além da formação de um filme com estrutura cristalina praticamente randômica (intensidades relativas normalizadas próximas à unidade). Isso significa que grãos vizinhos provavelmente não terão a mesma orientação cristalina e haverá grandes variações na altura entre um e outro grão e não apenas o degrau como citado anteriormente, levando a uma rugosidade bem maior.

Filmes com grãos maiores na direção $\langle 111 \rangle$ (amostras H2, H3 e H15) não apresentam rugosidade da mesma ordem daqueles com a direção $\langle 220 \rangle$ mais evidente devido à geometria de crescimento, que é diferente de uma para outra como pode ser visto na figura (4.5) [21].

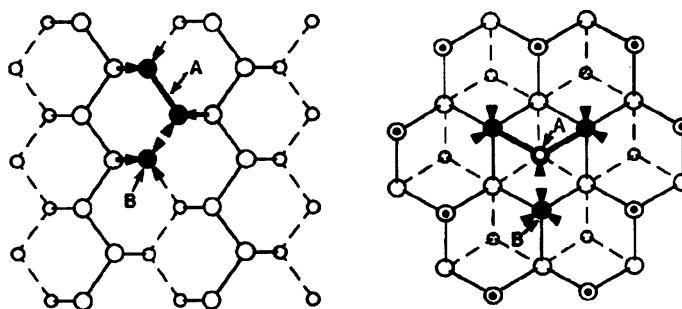


Figura 4.5: Geometria das superfícies $\langle 110 \rangle$ (esquerda) e $\langle 111 \rangle$ (direita) do cristal de silício (Estrutura de Diamante). Os círculos menores representam átomos nas camadas inferiores, os círculos claros são átomos de superfície, os escuros são átomos adsorvidos e os com centro em contraste encontram-se um plano acima dos demais. As letras A e B representam átomos estáveis e a serem incorporados ao núcleo, respectivamente. [21]

O crescimento na direção $\langle 110 \rangle$ (ou $\langle 220 \rangle$) ocorre apenas em um único plano cristalino enquanto que para a direção $\langle 111 \rangle$ o crescimento de uma nova camada precisa de 2 planos a fim de que os átomos sejam devidamente fixados ao núcleo cristalino [4, 21]. Isso significa que teremos uma variação de altura dentro de um mesmo grão e entre um grão e outro, muito menor para o primeiro caso do que para o

segundo e, conseqüentemente, uma rugosidade maior em filmes em que a direção $\langle 111 \rangle$ estiver presente em quantidade superior que a direção $\langle 220 \rangle$. A mesma análise justifica as rugosidades encontradas nas demais amostras em que os grãos possuem tamanhos parecidos em todas as direções de crescimento ou uma preferência na direção $\langle 311 \rangle$.

4.2.2 - PRESSÃO

A influência da pressão sobre os filmes de Si-poli depositados foi analisada nas faixas de 300 mTorr a 5 Torr em atmosfera de 100% de SiH_4 e de 5 a 100 Torr em atmosfera de silana diluída em hidrogênio. Ambas faixas de trabalho foram definidas pela limitação do sistema de vácuo, de acordo com a quantidade de material (QSiH_4 e QH_2) inserido na Câmara de Reação. Durante a deposição de Si-poli, a pressão foi controlada através de uma válvula *throttle*, que permite o ajuste do bombeamento e obter diferentes pressões mantendo inalterados todos os outros parâmetros.

Todos os filmes depositados foram primeiramente caracterizados através de Espectroscopia Micro-Raman. Para deposições realizadas a pressões menores que 1 Torr em atmosfera de 100% de silana (300 mTorr, 500 mTorr e 750 mTorr), não obtivemos a formação de filmes policristalinos em toda faixa de temperatura empregada (580 – 800 °C). Vários fatores influem para este resultado. Primeiro, nestas condições, os átomos adsorvidos apresentam grande capacidade de difusão sobre a superfície de forma que novas adsorções ocorrem antes que haja tempo suficiente para que os átomos adsorvidos anteriormente estabeleçam as ligações necessárias para a formação da estrutura cristalina. Ou seja, a velocidade de deposição é maior que a velocidade de cristalização formando um filme amorfo [47-48]. A pressão reduzida também aumenta a espessura da camada limite [1, 37], o que reduz a quantidade de espécies que alcançam a superfície, contribuindo para o aumento da distância de difusão de superfície, L . Este comportamento pode ser compreendido a partir da equação (1), apresentada na seção anterior, que indica uma relação entre os parâmetros pressão total e temperatura no processo de formação do filme policristalino.

Os filmes policristalinos foram obtidos somente a partir de 1 Torr (770 °C), mas as deposições realizadas a pressão de 1 a 2,5 Torr não apresentaram uma boa cristalinidade. Apesar de um aumento na pressão significar uma melhora na qualidade cristalina dos filmes depositados (figura 4.6–a), os resultados Raman indicam que mesmo os filmes depositados a 2,5 Torr em atmosfera de 100% de silana, apresentam um espectro com base larga, o que mostra um filme de baixa qualidade cristalina [41, 58].

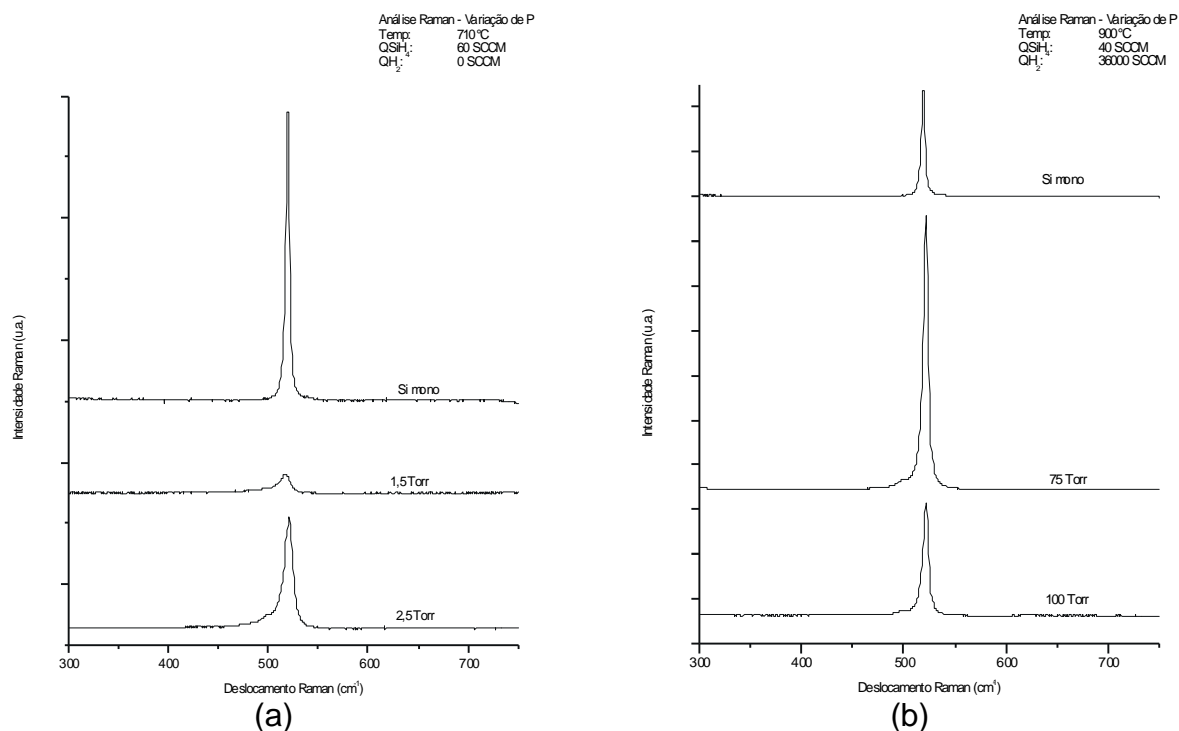


Figura 4.6: Variação do espectro Raman em função da Pressão em atmosfera de 100% de silana (a) e silana diluída (b). Pressões muito baixas ou muito altas levaram a perda de qualidade do filme depositado.

Estes resultados se devem à variação da espessura da camada limite e se estendem também para atmosfera de silana diluída. A entrada de gases em sentido ascendente cria vórtex circulares sobre a região de deposição, conforme ilustrado na figura 4.7, o que aumenta a camada limite dificultando a chegada das espécies necessárias ao processo de deposição na superfície do substrato. Conseqüentemente, pressões e temperaturas mais altas são necessárias para diminuir a espessura da

camada limite e aumentar a difusão através dela, respectivamente, a fim de que as espécies reativas possam atingir a superfície das amostras e a deposição de Si-poli possa proceder.

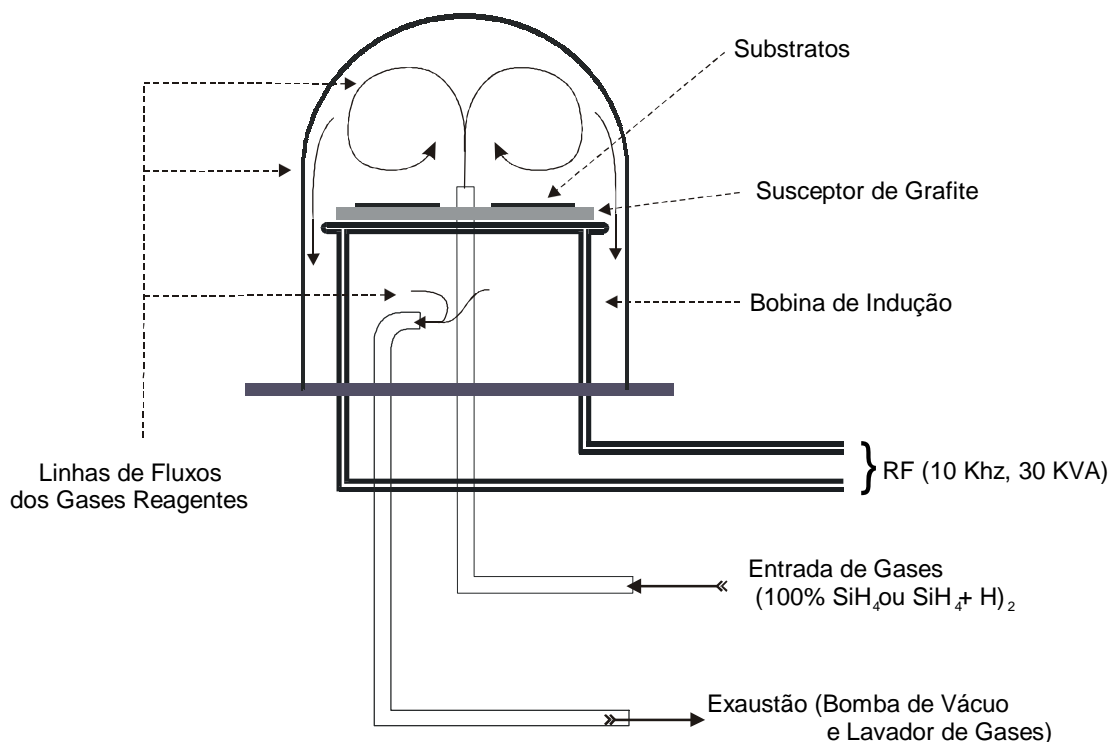


Figura 4.7: Detalhe da Câmara de Reação mostrando o fluxo de gases em seu interior. No Reator Vertical, o fluxo dos gases reagentes ocorre de forma bastante diferente aos fornos horizontais convencionais.

A figura (4.6) apresenta ainda o Espectro Raman de amostras obtidas em atmosfera de silana diluída em hidrogênio. A pressões relativamente elevadas (100 Torr) verificamos a perda de qualidade do material (figura 4.6-b). Isto se deve ao aumento da quantidade de material dentro da Câmara de Reação que pode tanto favorecer a reação em fase gasosa quanto diminuir excessivamente o valor de L , o que impede a formação de um filme policristalino [1, 33]. A perda na qualidade cristalina se observa pela redução na intensidade do espectro Raman quando aumentamos a pressão de deposição de 75 Torr (amostra H18) para 100 Torr (amostra H14).

A análise de XRD indica que a estrutura interna do filme (tamanho dos grãos e orientação preferencial) também é afetada pela mudança na pressão de processo. A

figura (4.8) mostra que a 5 Torr de pressão, a orientação $\langle 220 \rangle$ apresenta um pico mais intenso e mais estreito, enquanto que para 10 Torr isto ocorre para a direção $\langle 111 \rangle$, mostrando a mudança da orientação preferencial de crescimento dos grãos, o que está de acordo com os resultados apresentados por Kamins [1, 54] e Joubert *et al.* [52]. O tamanho dos grãos também é alterado: enquanto que a 5 Torr todas as direções cristalinas apresentam grãos de tamanho aproximadamente iguais, a 10 Torr, os grãos de direção $\langle 111 \rangle$ são bem maiores que os demais. Os resultados Raman destas amostras (figura 4.8-a) mostram a formação de filmes totalmente cristalinos.

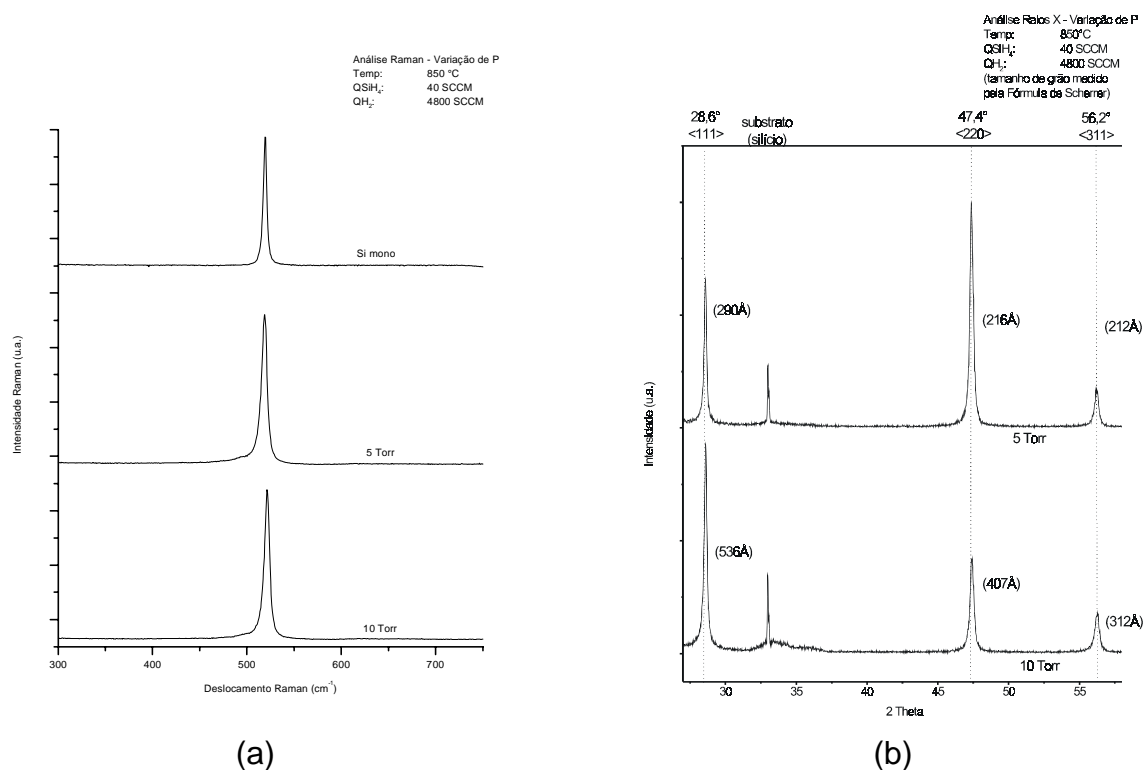


Figura 4.8: Análise Raman e XRD indicando mudanças devido à variação de pressão. Apesar de ser mais sensível à formação de uma estrutura cristalina, a análise Raman (a) não indica as variações na estrutura interna do filme depositado, possível através de XRD (b). Os valores entre parênteses em (b) indicam o tamanho de grão calculado pela Fórmula de Scherrer.

As tabelas (4.5) e (4.6) apresentam o resumo dos resultados determinados a partir da Espectroscopia Micro-Raman e medidas XRD, respectivamente

Tabela 4.5: Variação da qualidade do filme segundo os resultados Raman, em função da Pressão Total no Reator Vertical.

Amostra	Pressão (Torr)	QSiH ₄ (SCCM)	Temperatura (°C)	QH ₂ (SCCM)	Qualidade do Filme
Si7	1,8	50	740	0	Melhora com aumento da Pressão
Si8	2				
Si9	0,75	50	750	0	Melhora com aumento da Pressão
Si10	2				
Si2	1	50	770	0	Melhora com aumento da Pressão
Si11	2				
Si12	0,5	60	710	0	Melhora com aumento da Pressão
Si3	1,5				
Si5	2,5				
Si4	1,5	60	770	0	Melhora com aumento da Pressão
Si6	2,5				
H16	10	20	740	9000	Melhora com aumento da Pressão
H17	50				
H2	5	40	850	4800	Inalterada
H12	10				
H18	75	40	900	36100	Decai com aumento de Pressão
H14	100				

Tabela 4.6: Variação do tamanho grão, intensidade do sinal de XRD e rugosidade em função da Pressão utilizada no processo LPCVD; os valores de “int” representam a intensidade relativa normalizada para um filme padrão de orientação randômica [1, 60].

Amostra	Pressão (Torr)	QH ₂ (SCCM)	QSiH ₄ (SCCM)	Temperatura (°C)	XRD (tamanho do grão em Å)						Rugosidade RMS (nm)
					<111>	Int.	<220>	Int.	<311>	Int.	
Si4	1,5	0	60	770	152	1	130	1	131	0,9	58,51
Si6	2,5				182	1	638	6,7	245	1,8	5,90
H1	5	4800	40	800	290	1	216	0,9	212	1,4	42,71
H11	10				536	1	407	2	312	1,2	37,51
H2	5	4800	40	850	631	1	454	4,1	393	1,4	88,11
H12	10				482	1	389	1,2	335	1,1	39,75

A geometria vertical do reator utilizado neste trabalho altera completamente a cinética de deposição dos filmes de silício (figura 4.7). Para os reatores horizontais normalmente utilizados, filmes de melhor qualidade e com maiores tamanhos de grão são obtidos a pressões reduzidas [52-53], da ordem de centenas ou dezenas de mTorr, situação esta em que a difusão das espécies através da camada limite e sobre a superfície encontram as condições favoráveis para formação de um filme policristalino. No Reator Vertical usado para o desenvolvimento deste trabalho, tal comportamento no tamanho dos grãos foi observado apenas quando reduzimos a pressão de 10 Torr

(amostra H12) para 5 Torr (amostra H2) a uma temperatura bastante elevada (850 °C), embora a qualidade do filme não apresente nenhuma alteração significativa segundo o seu espectro Raman (figura 4.8-a).

Os resultados da Tabela (4.6) mostram claramente que a pressão é um fator relevante no processo LPCVD, podendo alterar a morfologia do filme depositado. Para a condição de atmosfera de 100% de SiH_4 , um aumento na pressão de 1,5 Torr (amostra Si4) para 2,5 Torr (amostra Si6) aumenta significativamente tanto o tamanho dos grãos quanto a intensidade relativa de XRD na direção $\langle 220 \rangle$. Para atmosfera de SiH_4 diluída em H_2 , diferentes comportamentos são observados devido a temperatura utilizada em cada processo de deposição: a 800 °C (amostras H1 e H11), o aumento da pressão de 5 para 10 Torr acarreta um aumento na intensidade relativa normalizada da direção $\langle 220 \rangle$, mas o aumento do diâmetro médio dos grãos de direção $\langle 111 \rangle$, calculado pela Fórmula de Scherrer, foi mais substancial do que nas outras direções. A 850 °C (amostras H2 e H12) foi observado um comportamento oposto para a mesma variação de pressão: a intensidade relativa normalizada na direção $\langle 220 \rangle$ diminuiu, o mesmo acontecendo com o diâmetro médio dos grãos, principalmente na orientação cristalina $\langle 111 \rangle$.

A Tabela (4.6) mostra também a rugosidade rms dos filmes depositados, medida por AFM. Os valores obtidos estão de acordo com as análises apresentadas na seção anterior, ou seja, a rugosidade depende da morfologia do filme e esta, das condições de processo utilizadas. Nas três comparações apresentadas na Tabela (4.6), a redução na rugosidade com o aumento da pressão se deve aos seguintes motivos: nas amostras Si4 e Si6, a direção $\langle 220 \rangle$ foi altamente beneficiada pelo aumento da pressão, causando uma redução da rugosidade em uma ordem de grandeza (de 58, 51 nm para 5,90 nm). À temperatura de 800 °C (amostras H1 e H11), a orientação preferencial do filme saiu de $\langle 311 \rangle$ fraca (1,4 na amostra H1) para uma orientação um pouco mais forte na direção $\langle 220 \rangle$ (2 na amostra H11) com o aumento da pressão de 5 para 10 Torr, o que reduziu a rugosidade de 42,71 nm para 37,51 nm. À temperatura de 850 °C o tamanho de grão foi reduzido em todas as direções e a rugosidade diminuiu de 88,11 nm a 5 Torr para 39,75 nm a 10 Torr, principalmente pela redução dos grãos na

direção $\langle 111 \rangle$, que possuem uma superfície mais acidentada e são muito maiores na amostra H2 do que na amostra H12.

Observa-se em todos os casos que quando a influência da direção $\langle 220 \rangle$ é aumentada, quer pelo aumento do tamanho do grão, quer pelo aumento da intensidade relativa, o valor da rugosidade se mantém em valores menores embora o tamanho médio dos grãos possa ser maior em alguns casos (amostras H11 e Si6 em comparação com amostras H1 e Si4, respectivamente). A dependência da rugosidade com a direção $\langle 220 \rangle$ pode ser notada principalmente no caso da amostra Si6 onde o tamanho do grão nesta orientação é 2,5 vezes maior que na orientação $\langle 311 \rangle$ e 3,5 vezes maior que na orientação $\langle 111 \rangle$, além de apresentar valor de intensidade relativa normalizada bastante superior aos demais. Uma situação similar ocorre quando reduzimos a importância das outras direções como se pode verificar nas amostras H2 e H12, onde o tamanho do grão na direção $\langle 111 \rangle$ diminui cerca de 25% em comparação a redução de 15% nas outras direções. Como o tamanho médio do grão diminuiu nestas condições de processo, estes dois fatores somados acarretaram em uma redução na rugosidade para menos da metade devido à influência do aumento da pressão na morfologia do filme. A título de ilustração, as figuras (4.9) e (4.10) mostram micrografias AFM comparando o efeito da variação de pressão sobre a rugosidade a diferentes condições de processo.

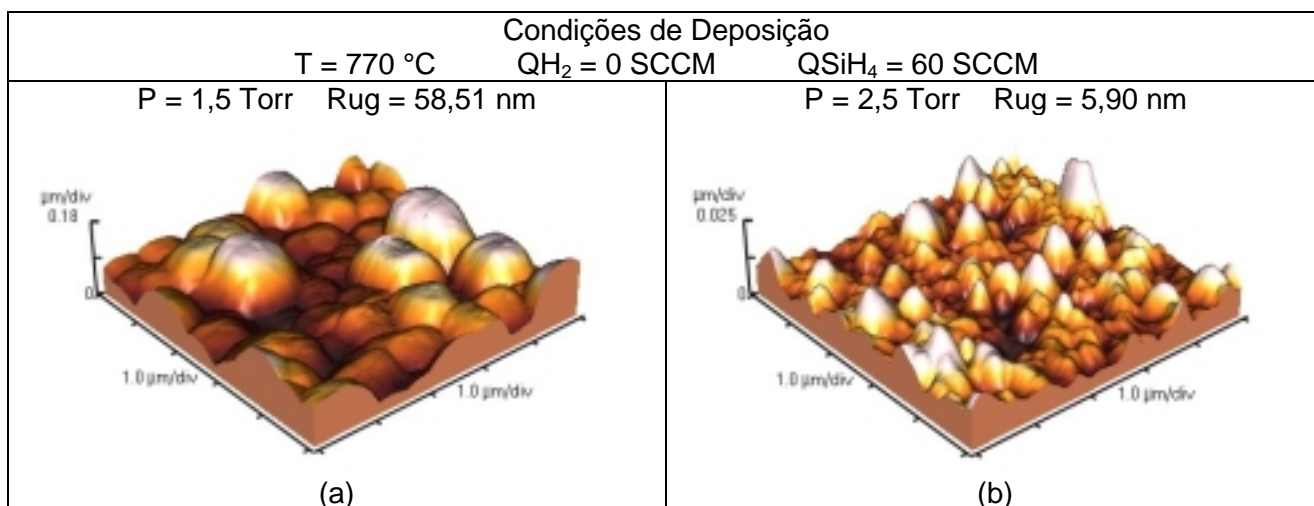


Figura 4.9: Micrografias AFM mostrando a variação da rugosidade em função da pressão em atmosfera de 100% de SiH₄. A escala vertical em (a) é uma ordem de grandeza maior que (b)

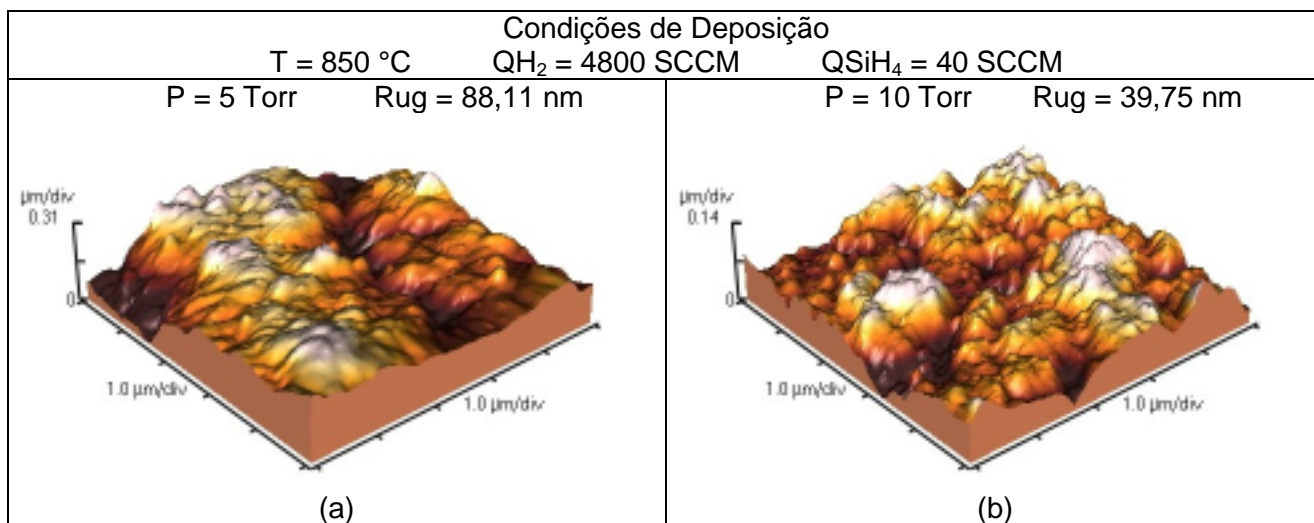


Figura 4.10: Micrografias AFM das amostras depositadas, mostrando a variação da rugosidade em função da Pressão de deposição. A escala vertical é menor que figura (a).

4.2.3 - QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO

A faixa de trabalho utilizada para análise de QH₂ sobre o filme de Si-poli depositado foi de 980 a 36100 sccm, dentro das faixas de Temperatura de 620 °C a 1000 °C; Pressão de 5 Torr a 100 Torr; e QSiH₄ de 20 sccm e 40 sccm.

Os efeitos da introdução do hidrogênio no processo podem ser observados a partir dos resultados Raman apresentados na figura (4.11). O aumento da quantidade de hidrogênio no processo de deposição causa perda na qualidade do filme obtido, o que se pode notar pela redução na intensidade do espectro Raman tanto a pressão de 10 Torr e temperatura de 740 °C (figura 4.11-a), como a pressão e temperatura bem mais elevadas (100 Torr e 900 °C - figura 4.11-b).

Conforme os resultados da figura (4.12-a), os filmes depositados com QH₂ = 980 sccm, apresentam o Espectro Raman característico do Si, bem definido, intenso e estreito em 522 cm⁻¹, mostrando a deposição de um filme totalmente cristalino. O aumento de diluição para QH₂ = 4800 sccm, torna a qualidade do filme formado bastante ruim, embora ainda mostre a presença de uma leve cristalinidade. O filme depositado é totalmente amorfo ao aumentarmos o valor de QH₂ para 8600 sccm. Um comportamento similar é observado nos filmes obtidos com as condições da figura (4.11-b), onde a quantidade de hidrogênio foi aumentada de 25300 para 36100 sccm.

No caso destas duas amostras, embora haja ainda a preservação da boa cristalinidade, nota-se da redução na intensidade e do alargamento da base do espectro Raman observados, a perda da qualidade do filme depositado.

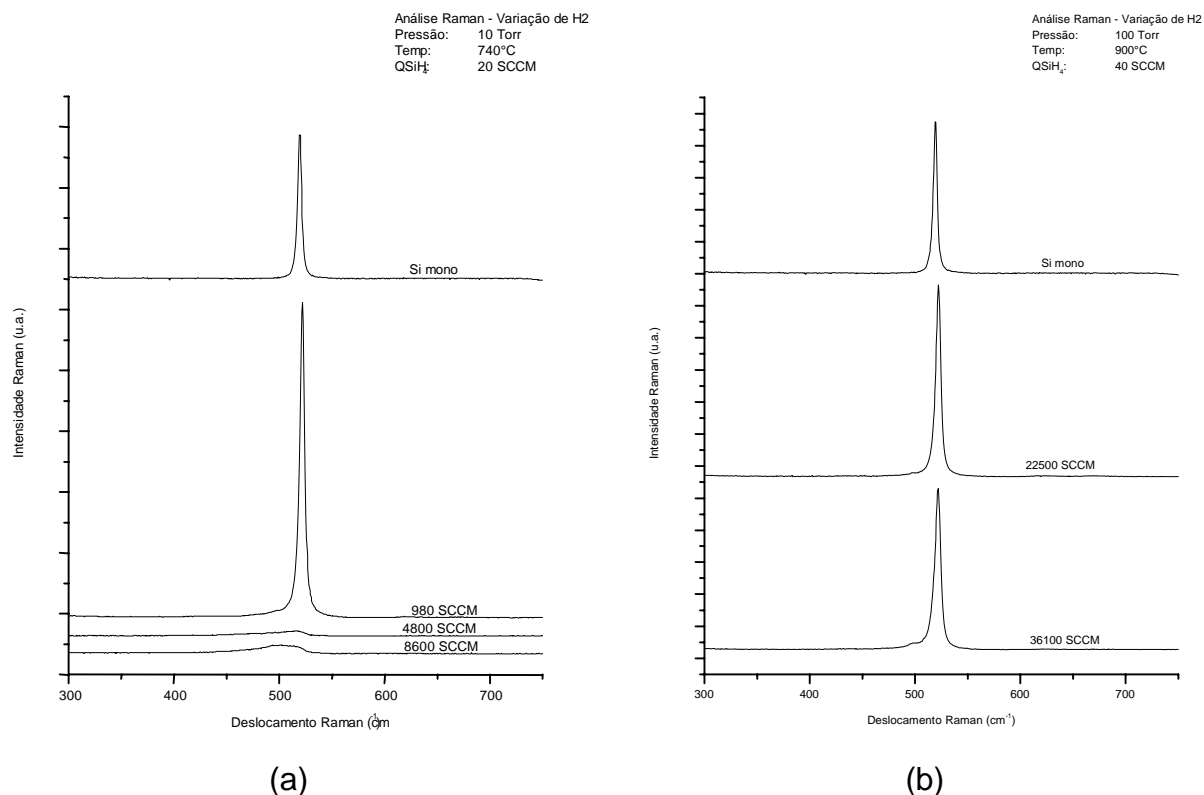
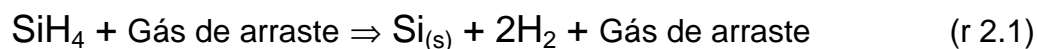


Figura 4.11: Espectros Raman indicando a influência da Quantidade de Hidrogênio sobre a qualidade do filme de Si-poli.

Na tabela (4.7) resumimos os dados da qualidade Raman em função da variação da quantidade de hidrogênio inserida na Câmara de Reação, de diversos filmes, obtidos com condições variadas de deposição. Em todas estas deposições verificou-se uma diminuição na qualidade do filme com o aumento da diluição do gás reagente. Esta queda na qualidade do filme observada em todos os casos se deve ao fato de que o H₂ é um dos produtos da reação (r 2.1);



Como esta reação é considerada não reversível [30], temos como efeito prático uma queda na qualidade do filme devido à maior dificuldade de decomposição da silana e de deposição do filme. O hidrogênio adsorvido, proveniente da reação de pirólise ou do gás de arraste, compete com o silício na ocupação dos sítios livres na superfície do substrato, dificultando a fixação dos átomos de Si na rede cristalina. Esta competição leva a formação de cristais com maior quantidade de defeitos, que se verifica por um alargamento e queda na intensidade do pico do espectro Raman.

Tabela 4.7: Variação da qualidade do filme em função da Quantidade de Hidrogênio no Reator Vertical de acordo com Espectroscopia Micro-Raman.

Amostra	Pressão (Torr)	QSiH ₄ (SCCM)	Temperatura (°C)	QH ₂ (SCCM)	Qualidade do Filme
H7	10	20	680	980	Decai com aumento da QH ₂
H19				2700	
H20				4800	
H6	10	20	740	980	Decai com aumento da QH ₂
H8				4800	
H16				9000	
H21	100	40	900	22500	Decai com aumento da QH ₂
H14				36100	

Apesar da disputa entre o hidrogênio e silício na ocupação dos sítios de superfície, os filmes de boa qualidade Raman (pico mais intenso e estreito) foram obtidos em atmosfera de silana diluída. Isto se deve à maior quantidade de hidrogênio adsorvido na superfície somada ao aumento de pressão ter possibilitado alcançar as condições propícias de difusão através da Camada limite e sobre a superfície para a formação de filmes de Si-poli. A adsorção de hidrogênio simultânea à de Si reduz o valor de L, de forma que os átomos de Si adsorvidos na superfície difundem apenas o tempo suficiente para que se fixem a um núcleo cristalino e antes que um novo átomo seja adsorvido sobre o anterior, condições estas necessárias para a deposição de um filme policristalino de boa qualidade.

O hidrogênio presente na superfície de deposição também altera a morfologia do filme depositado, como pode se observar pelas medidas de XRD (figura 4.12).

As amostras obtidas nas duas condições de deposição da figura (4.12) apresentam intensidade na direção <111> muito superior que as demais, com um leve

aumento nas direções $\langle 220 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$ para a amostra depositada com maior quantidade de hidrogênio (36100 sccm – amostra H22) e grãos relativamente grandes em todas as direções. Apesar disso, a rugosidade das amostras é relativamente baixa; apenas 39,2 nm para a amostra H14 (22500 sccm) e de 16,02 nm para a amostra H22 (36100 sccm) como observado na figura (4.13). Verificamos novamente nestas amostras a influência da direção $\langle 220 \rangle$ na superfície do filme de Si-poli depositado. A amostra H14, de maior rugosidade apresenta grãos maiores na direção $\langle 111 \rangle$ (812 Å) do que nas direções $\langle 220 \rangle$ (705 Å) e $\langle 311 \rangle$ (471 Å) e uma intensidade relativa na direção $\langle 220 \rangle$ muito baixa (0,03 ou 3% na figura 4.12-b). A amostra H22, por sua vez, apresenta um grão maior na direção $\langle 220 \rangle$ (974 Å) do que na direção $\langle 111 \rangle$ (732 Å), além do aumento na intensidade relativa da direção $\langle 220 \rangle$ (18%), formando um filme mais plano e, conseqüentemente, de rugosidade menor (aproximadamente metade da amostra H14).

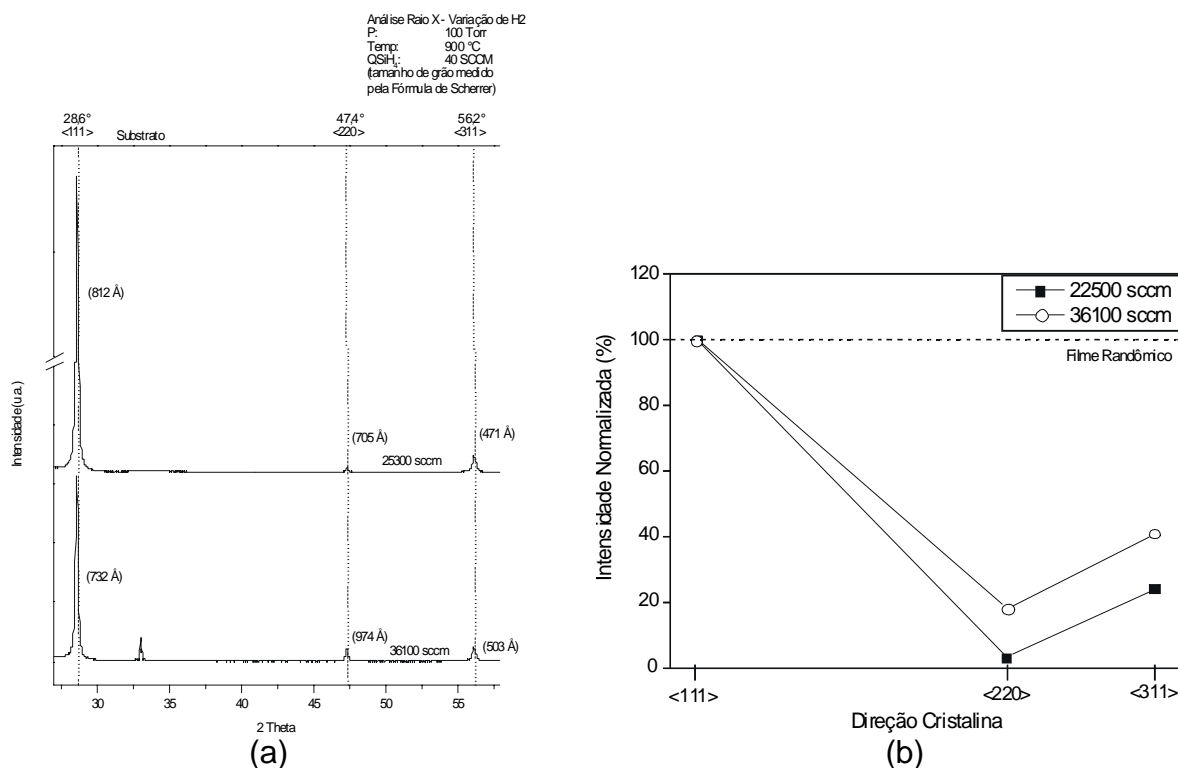


Figura 4.12: Variação da morfologia do filme depositado em função de QH₂. O espectro XRD (a) mostra a variação no tamanho dos grãos em cada direção. A variação nas direções de crescimento é melhor visualizada com as intensidades normalizadas (b).

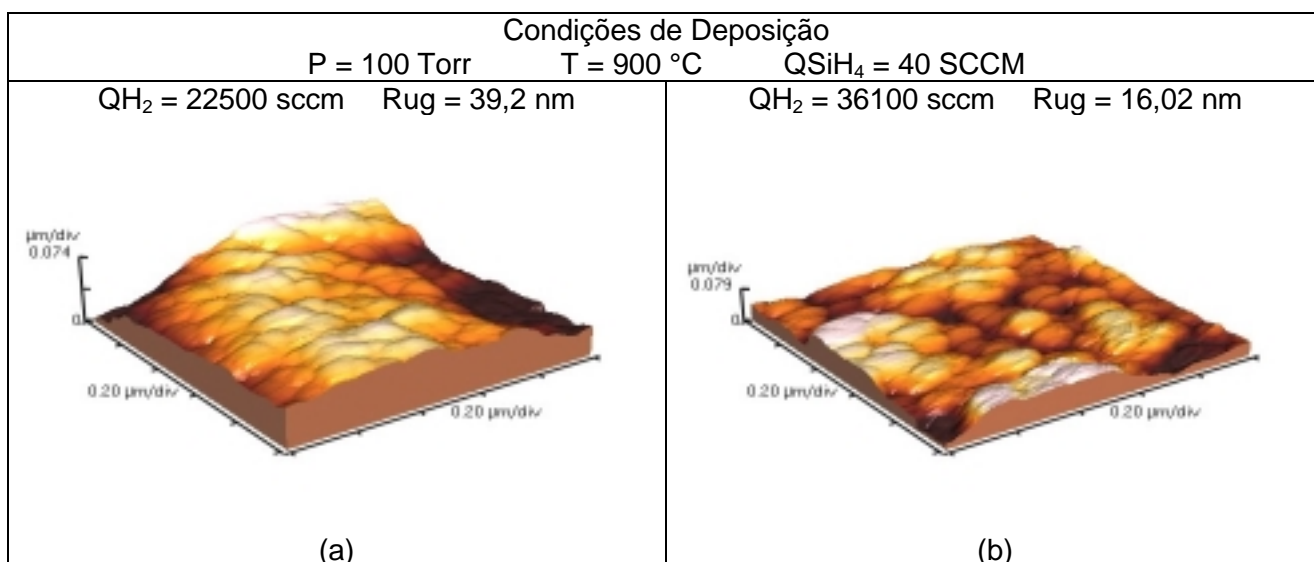


Figura 4.13: Micrografias AFM das amostras depositadas, indicando a variação da rugosidade RMS em função da Quantidade de Hidrogênio para as amostras H14 (a) e H22 (b).

4.2.4 - QUANTIDADE DE SILANA (Pressão Parcial)

A quantidade de SiH₄ usada no processo afeta diretamente a deposição e a formação do filme de Si-poli. A pirólise deste gás reagente é que fornece o Si necessário à deposição de Si-poli. Teoricamente, quanto maior a quantidade de SiH₄, maior é a taxa de deposição. Assim, a quantidade de silana, além da taxa, afeta a textura e a qualidade do filme formado [1, 28, 30, 34].

Como depositamos somente algumas amostras utilizando 100% de silana e em condições de processo bastante limitadas, a amostragem obtida não foi suficiente para análise deste item neste tipo de atmosfera de reação. Apresentamos, portanto, apenas a análise da influência da quantidade de silana sobre os filmes depositados em ambiente de silana diluída em hidrogênio.

A qualidade dos filmes obtidos em atmosfera de SiH₄ + H₂, pode ser fortemente alterada pela quantidade de SiH₄ utilizada para sua obtenção. A influência de QSiH₄ neste tipo de atmosfera é mais bem classificada através da Pressão Parcial de Silana (P_{Si}). A Pressão Parcial representa a proporção entre a quantidade de gás de arraste e silana introduzida na Câmara de Reação e pode, ter o seu valor aumentado de 3

formas: aumentando a pressão total do processo ou reduzindo a quantidade do gás de arraste ou aumentando a quantidade de silana, mantendo a mesma pressão total. Esta última situação é a que nos interessa e estamos considerando, pois é a condição que propicia a melhor avaliação dos efeitos da quantidade de reagentes no processo. Além disso, as outras condições já foram analisadas em seções anteriores. Em termos de valores absolutos, a Quantidade de Silana utilizada foi de 20, 40 e 60 SCCM a diferentes valores de pressão total e/ou fluxo de hidrogênio, correspondendo a uma Pressão Parcial entre 12 mTorr e 540 mTorr.

A figura (4.14) mostra espectros Raman de amostras obtidas alterando P_{Si} em diferentes condições de deposição.

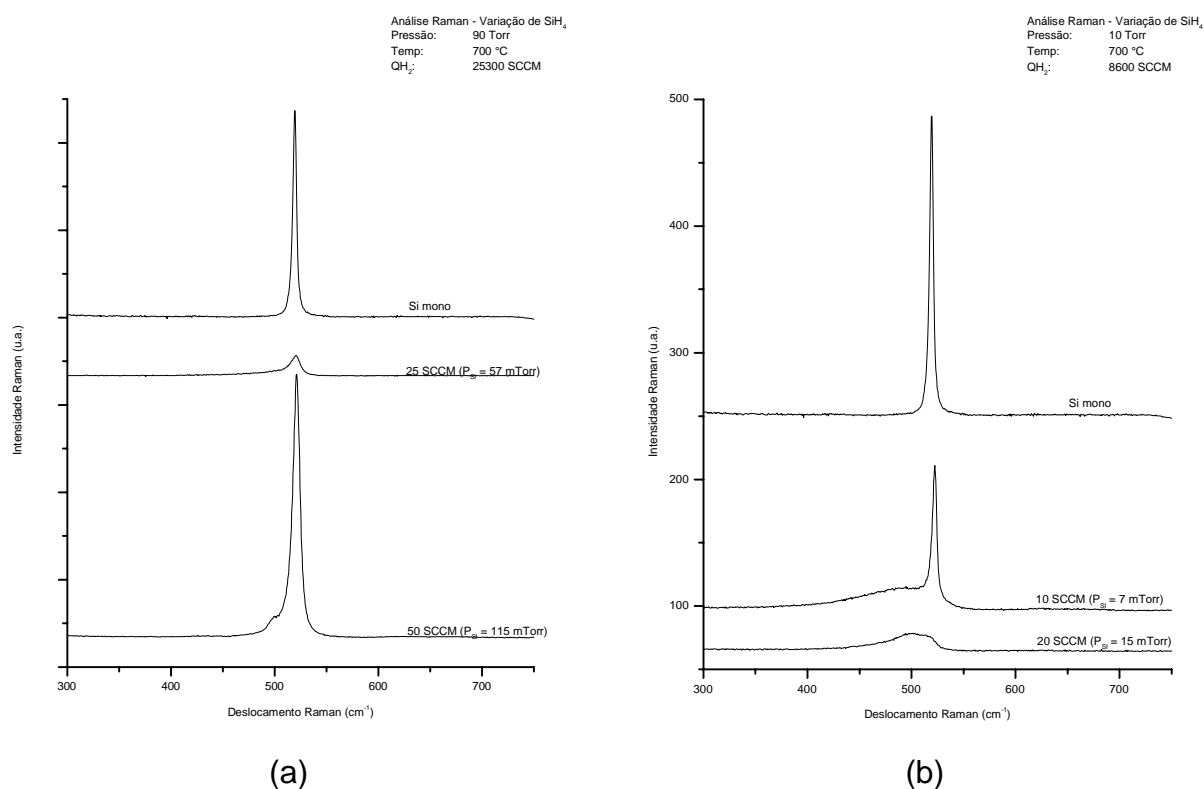


Figura 4.14: Influência da Quantidade de SiH_4 sobre a deposição de Si-poli. Entre parênteses estão dispostos os valores da Pressão Parcial de Silana (P_{Si}) para cada processo.

Dependendo das condições de deposição, verificamos que o aumento na quantidade de SiH_4 pode melhorar (figura 4.14-a) ou piorar (figura 4.14-b)

significativamente a qualidade do filme de acordo com o resultado Raman. Estas modificações nos filmes ocorrem porque a pressão total utilizada na deposição altera o regime de processo, de limitado por taxa de reação a 10 Torr para um regime limitado parcialmente por taxa de reação e parcialmente por transporte de massa a 90 Torr.

Para a deposição realizada no regime limitado por taxa de reação (10 Torr – figura 4.14-b), a taxa de deposição do filme é diretamente proporcional a concentração dos reagentes adsorvidos na superfície do substrato [1, 30]. Aumentando P_{Si} , aumentamos também a quantidade de material adsorvido na superfície e a velocidade de crescimento se torna superior à velocidade de cristalização, o que implica na deposição de um filme na fase amorfa. A mudança do regime de processo, devido ao aumento da pressão total, para parcialmente limitado por transporte de massa, essa dependência linear deixa de existir e quase todo o material que chega à superfície é consumido para a formação do filme. Neste caso, um aumento na quantidade de material adsorvido (aumento de P_{Si}) acarreta na diminuição do tempo necessário para a nucleação inicial, facilitando a formação da fase policristalina, levando à deposição de um filme de melhor qualidade como observamos na figura (4.15-a)

4.3 - RESISTIVIDADE DAS AMOSTRAS

A fim de analisarmos o comportamento elétrico dos filmes depositados, efetuamos a dopagem por implantação iônica em algumas amostras, de As a dose de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e de P a doses de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Todas implantações foram realizadas a energia de 150 keV. O recozimento para ativação das impurezas implantadas e regeneração da estrutura cristalina foi realizado em um forno RTA a 960 °C durante 40 seg em atmosfera de N_2 , precedido por lavagem RCA completa das amostras implantadas.

Para caracterização elétrica dos filmes depositados/implantados, medimos o valor da Resistividade de Folha (R_s), calculados a partir das medidas V/I obtidas por técnica de 4 pontas. A tabela (4.8) apresenta os valores de R_s obtidos para as amostras implantadas com Fósforo, depositadas em diferentes condições de processo.

Tabela 4.8: Relação entre Resistividade de Folha e tamanho de grão para filmes dopados com Fósforo.

Amostra	Dose (cm ⁻²)	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	QH ₂ (SCCM)	QSiH ₄ (SCCM)	Tamanho do grão (Å)				R _s (Ω/)
						<111>	<220>	<311>	Média	
H12	2x10 ¹⁶	10	850	4800	40	719	735	574	676	23,74
H22		90	740	25300	50	241	1334	397	657	23,56
H21	1x10 ¹⁶	100	900	22500	40	812	705	471	663	26,68
H13		100	740	36000	40	172	678	267	372	138,62
H14		100	900	36000	40	732	974	503	736	40,54
H15		100	1000	36000	40	1744	953	1765	1497	14,36
[63]	1x10 ¹⁶	implantação a 90 keV;				800 – 900				10-100K
[43]	Dopagem por difusão de POCl ₃ (900 °C; 25 min)					300 – 1500				100-500

Os valores obtidos estão na faixa de 14 – 138 Ω/ tanto para dose de 1x10¹⁶ como para dose de 2x10¹⁶ cm⁻², o que indica uma certa saturação de ativação dos dopantes para os filmes de Si-poli, como apresentado na literatura [6-8] para altas concentrações de impurezas (> 10¹⁹ cm⁻³). A maioria dos valores de R_s estão dentro da faixa de 20 – 50 Ω/ , adequado para aplicações em microeletrônica e são compatíveis com valores encontrados na literatura [43, 63].

Analisando os valores da tabela (4.7) podemos observar que R_s depende fortemente do tamanho médio do grão nas amostras depositadas (D_M). Filmes de Si-poli depositados em condições de processo totalmente diferentes mas que possuem um tamanho médio de grão de dimensões aproximadas, como das amostras H12, H22 e H21, todas com D_M ~ 650 Å, apresentam o mesmo valor aproximado de R_s (25 Ω/). Esta dependência é confirmada quando a morfologia do filme é alterada intencionalmente, aumentando o tamanho dos grãos através do aumento da temperatura. Nas amostras H13, H14 e H15, a elevação da temperatura de deposição de 740 °C para 1000 °C aumentou o tamanho do grão de 372 Å para 1497 Å, ou seja, a porção cristalina do filme de Si-poli foi largamente ampliada, o oposto ocorrendo com a porção amorfa. As regiões amorfas localizadas nos contornos dos grãos apresentam uma grande quantidade de ligações incompletas que aprisionam os dopantes em uma posição não substitucional na rede cristalina do Si-poli e, portanto, não contribuem para a formação de corrente elétrica [1, 5-8]. Reduzindo a porção amorfa (aumentando o tamanho médio dos grãos), a quantidade de átomos dopantes aprisionados nas regiões

de contorno também diminui, o que reflete na redução de R_s observado nas amostras H13, H14 e H15 de $138 \Omega/$ para $14 \Omega/$.

A mistura das fases amorfa e cristalina em filmes de Si-poli leva R_s a valores significativamente maiores em comparação aos filmes monocristalinos visto que os dopantes que se alojam na região amorfa não se tornam eletricamente ativos após o recozimento [1, 6-8].

O valor de R_s das amostras dopadas com As (Tabela 4.9), depositadas tanto em atmosfera de 100% de SiH_4 (Si3 e Si4) como em atmosfera de SiH_4 diluída em hidrogênio (amostras H1, H2, H11 e H12), apresentam a mesma dependência inversa com o tamanho médio do grão e os valores obtidos são bem maiores que as amostras implantadas com P.

Tabela 4.9: Relação entre Resistividade de Folha e tamanho de grão para filmes dopados com Arsênio.

Amostra	Dose (cm^{-2})	Pressão (Torr)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	QH_2 (SCCM)	QSiH_4 (SCCM)	Tamanho do grão (\AA)				R_s ($\Omega/$)
						<111>	<220>	<311>	Média	
Si3	1×10^{16}	1,5	710	0	60	n/a	498	107	302	1121,18
Si6		2,5	770	0	60	182	638	245	355	774,63
H1		5	800	4800	40	290	216	212	239	1594,56
H2		5	850	4800	40	631	454	393	493	401,36
H11		10	800	4800	40	536	407	312	402	1415,63
H12		10	850	4800	10	482	389	335	418	781,43
[64]	1×10^{16}	implantação a 90 keV;			Recozimento com óxido de proteção				10-10k	
					Recozimento sem óxido de proteção				100-1M	
	1×10^{15}				Recozimento com óxido de proteção				10-10k	
					Recozimento sem óxido de proteção				100-10M	

A diferença nos valores de resistividade de folha obtidos para as amostras implantadas com P e As é devido ao diferente mecanismo de difusão destas impurezas no filme de Si-poli durante o processo de recozimento. A difusão de P é praticamente isotrópica [1] de tal modo que os átomos migram tanto da região cristalina para a região amorfa quanto no sentido contrário. Portanto não há grande perda de impurezas para as regiões de contorno dos grãos, a não ser aquela implantada na própria região amorfa. O As, por sua vez, possui um coeficiente de difusão na fase amorfa consideravelmente maior que na fase cristalina do Si [1]. Assim, há um fluxo de átomos de As da região cristalina para a região amorfa reduzindo a quantidade de impurezas

capazes de se tornar eletricamente ativas pelo processo de recozimento. A disposição vertical dos contornos de grãos (o filme de Si-poli apresenta grãos de estrutura colunar) faz com que o As difunda mais profundamente na camada de Si-poli do que o P, formando uma junção mais profunda e com uma menor concentração volumétrica para as mesmas condições de implantação. Além disso, o As também difunde para a atmosfera de processo (*outdiffusion*) durante o recozimento térmico se nenhuma proteção é utilizada sobre a camada implantada [1, 62-64], que é o caso das amostras utilizadas neste estudo. A soma destes efeitos resultou em valores de R_s até duas ordens de grandeza maiores ao compararmos os valores das amostras implantadas com As (400 – 1600 $\Omega/$) com os valores obtidos com a implantação de P (14 – 138 $\Omega/$). Apesar disso, os valores de R_s obtidos para as amostras dopadas com As são consistentes com resultados encontrados na literatura [62-64].

4.4 - ESPESSURA DO FILME E TAXA DE DEPOSIÇÃO

A fim de determinarmos a espessura e taxa de deposição das amostras obtidas, os filmes de Si-poli depositados no Reator Vertical foram corroídos por plasma de SF_6 para a formação de degrau e a sua altura foi medida por meio de um perfilômetro. Os valores obtidos para espessura dos filmes de Si-poli são apresentados na tabela (4.10). A taxa de deposição (t_d) foi estimada pelos valores de espessura obtidos divididos pelo tempo de processo.

Tabela 4.10: Espessura e Taxa de Deposição de filmes de Si-poli obtidos em diversas condições de processo no Reator Vertical.

Amostra	Pressão (mTorr)	temp (°C)	SiH ₄ (sccm)	Hidro (sccm)	P.par (mTorr)	Dopagem (cm ⁻²)	Rs (Ω/sq)	Dmédio (Å)	PO	espessura (nm)	t_d (nm/min)
Si4	1.500	770	60	0	1500	-	-	137,67	rand	1046	52,30
Si6	2.500	770	60	0	2500	As 1e16	774,63	355,00	110	2052	68,40
H1	5.000	800	40	4800	41	As 1e16	1594,56	239,33	311	1328	66,40
H2	5.000	850	40	4800	41	As 1e16	401,36	492,67	110	2417	120,85
H13	100.000	740	40	36100	111	P 1e16	138,62	372,33	110	1900	63,33
H14	100.000	900	40	36100	111	P 1e16	40,54	736,33	111	2282	76,07

Um valor típico para t_d (66,40 nm/min) foi obtido na amostra H1, com $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 5\text{ Torr}$, o que permite o crescimento de um filme de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ de espessura em menos de 10 minutos. Esta taxa pode ser praticamente dobrada simplesmente aumentando a temperatura para $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (amostra H2). O mesmo efeito, embora em menor proporção, é observado ao aumentarmos a pressão, como verificamos nas amostras Si4 e Si6, onde t_d teve seu valor aumentado de 52,30 para 68,40 nm/min. As condições de processo bastante diferentes ($P = 100\text{ Torr}$) as taxas de deposição observadas também foram da mesma ordem de grandeza.

CAP. 5 - CONCLUSÕES

Conforme apresentamos nos capítulos anteriores, concluímos o trabalho com sucesso, atingindo os objetivos inicialmente propostos de:

- Instalação do Reator Vertical PMC-200;
- Adaptação do equipamento para o processo LPCVD;
- Obtenção de filmes finos de silício policristalino.

Filmes de Si-poli podem ser obtidos neste reator a temperaturas acima de 700 °C na maioria dos casos, ou a 650 °C dependendo dos outros parâmetros do processo CVD. A pressão total empregada está compreendida entre 1,5 e 5 Torr para atmosfera de 100% de silana e de 5 a 100 Torr para silana diluída em hidrogênio em diferentes proporções.

As amostras depositadas mostraram que os filmes são constituídos por estruturas de orientação cristalina $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ e $\langle 311 \rangle$, com grãos de tamanho entre 600 – 700 Å e de superfície bastante plana, apresentando rugosidades rms abaixo de 50 nm. A taxa de deposição alcançada é da ordem de 60 – 80 nm/min. Estas características podem ser controladas de acordo com as condições necessárias a uma aplicação específica, variando-se os parâmetros de processo.

A caracterização elétrica mostrou que filmes de Si-poli depositados no Reator Vertical e implantados com P possuem resistividade de folha dentro do esperado para aplicações em estruturas MOS (20 – 50 Ω/sq), porém a dopagem de As apresentou valores consideravelmente maiores, entre 400 e 1600 Ω/sq , devido ao diferente mecanismo de difusão do As em relação ao P e ao fenômeno de *outdiffusion* ao qual o As está sujeito. Em ambos os casos, R_s se mostrou inversamente proporcional ao tamanho de grão do filme depositado.

5.1 - TRABALHOS FUTUROS

Em seqüência aos trabalhos iniciados, sugerimos a melhoria do sistema Reator Vertical, utilizando equipamentos mais precisos para medidas de temperatura (pirômetro óptico de IR), pressão (*barocell* para valores maiores que 10 Torr) e quantidades de hidrogênio e silana (controlador de fluxo de massa) empregados no processo de deposição, a fim de possibilitar um ajuste mais fino das condições de processo e obtenção de Si-poli de melhor qualidade. Os filmes depositados podem ser empregados na construção de dispositivos específicos para análise de características elétricas mais detalhadas como concentração e mobilidade de portadores, entre outras. Outro item importante nesta seqüência consiste na otimização e definição das condições de processo para obtenção de filmes com características desejadas para aplicação em estruturas MOS.

O Reator Vertical também poderá ser utilizado para obtenção de outros materiais como silício epitaxial, ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, dopagem *in-situ*, óxidos, nitretos e Si-poli visando aplicações em dispositivos MEMS.

CAP. 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kamins, T. I.; *"Polycrystalline Silicon for Integrated Circuit and Displays"*; Kluwer Academic Publishers, 2ª edição, 1998
2. Pedrine, A. G.; *"Deposição de Silício Policristalino por LPCVD"*; Tese de Mestrado; USP (1993)
3. Ferreira, E. C.; *"Obtenção e Caracterização de Filmes de Silício Policristalino para Aplicação em Tecnologia MOS Porta de Silício"*; Tese de Mestrado; Unicamp, 1987
4. Sze, M. S.; *"VLSI Technology"*; McGraw-Hill Book Co.; (1984)
5. Seto, J. Y. W.; *"The Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films"*; J. Appl. Phys.; **46** n° 12 (1975), 5247-5254
6. Joshi, D. P.; Srivastava, R. S.; *"A Model of Electrical Conduction in Polycrystalline Silicon"*; IEEE Trans. Elect. Dev.; **ED-31** n° 7 (1984), 920-927
7. Lu, N. C. C.; Gerzberg, L.; Meindl, J. D.; *"A Quantitative Model of the Effect of Grain Size on the Resistivity of Polycrystalline Silicon Resistors"*; IEEE Trans. Elect. Dev.; **EDL-1** n° 3 (1980), 38-41
8. Lu, N. C. C.; Gerzberg, L.; Lu, C. H.; Meindl, J. D.; *"A New Conduction Model for Polycrystalline Silicon Films"*; IEEE Trans. Elect. Dev.; **EDL-2** n° 4 (1981), 95-98
9. Zhou, J. H.; Baranovskii, S. D.; Yamasaki, S.; Ikuta, K.; Kondo, M.; Matsuda, A.; Tanaka, K.; *"Transport Properties of Microcrystalline Silicon at Low Temperatures"*; Semiconductors; **32** n° 8 (1998) 807-811
10. Smith, J. P.; Eccleston, W.; Brown, P. D.; Humphreys, C. J.; *"Electronic and Structural Properties of Partially Crystallized Silicon Produced by Solid-Phase Crystallizations of As-Deposited Amorphous Silicon"*; J. Electrochem. Soc.; **146** (1999), 306-312
11. Guo, L. J.; Chou, S. Y.; *"Stacked Quantum Dot Transistor and Charge-induced Confinement Enhancement"*; Electronics Letters, **34** n° 10 (1998)
12. Chang-Liao, K. S.; Chuang, C. C.; *"Improvement of Radiation Hardness in Poly-Si Gate MOS Capacitor by Use of Amorphous-Si"*; Electronics Letters, **30** n° 18 (1994) 1540-1542

13. Lee, D. W.; Roh, T. M.; Park, H. S.; Kim, J.; Koo, J. G.; Kim, D. Y.; "*Fabrication Technology of Polysilicon Resistors Using Novel Mixed Process for Analogue CMOS Applications*"; Electronics Letters, **35**, n° 7, (1999)
14. Farmakis, F. V.; Brini, J.; Kamarinos, G.; Angelis, C. T.; Dimitriadis, C. A.; Miyasaka, M.; Ouisse, T.; "*Grain and Grains Boundary Control of the Transfer Characteristics of Large Grain Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors*"; Solid State Electronics, **44** (2000) 913-916
15. Angelis, C. T.; Dimitriadis, C. A.; Farmakis, F. V.; Brini, J.; Kamarinos, G.; Miyasaka, M.; Stoemenos, I.; "*Transconductance of Large Grain Excimer Laser Annealed Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors*"; Solid State Electronics, **44** (2000) 1081-1087
16. Jang, J.; Ryu, J. L.; Yoon, S. Y.; Lee, K. H.; "*Low Temperature Polycrystalline Silicon Thin Film Transistor*"; J. Vacuum Sciences; **51** n° 4 (1998) 769-775
17. Kaltsas, G.; Nassipoulou, A. G.; Siakavellas, M.; Anastassakis, E.; "*Stress Effect on Suspended Polycrystalline Membranes Fabricated by Micro machining of Porous Silicon*"; Sensors and Actuators A, **68** (1998) 429-434
18. Druzhinin, A.; Maryamova, I.; Lavitska, E.; Pankov, Y.; "*Physical Aspects of Multifunctional Sensors Based on Piezothermomagnetic Effects in Semiconductors*"; Sensors and Actuators A, **68** (1998) 229-233
19. Comtois, J. H.; Michalicek, M. A.; Barron, C. C.; "*Electro-thermal Actuators Fabricated in Four Level Planarized Surface Micro-machined Polycrystalline Silicon*"; Sensors and Actuators A, **70** (1998) 23-31
20. Kladitis, P. E.; Bright, V. M.; "*Prototype Micro robots for Micro-Positioning and Micro-Unmanned Vehicles*" Sensors and Actuators A, **80** (2000) 132-137
21. Kakinuma, H.; "*Comprehensive Interpretation of the Preferred Orientation of Vapor Phase Grown Polycrystalline Silicon Films*"; J. Vac. Sci. Technol. B; **13** (1995) 2310-2317
22. Puglisi, R. A.; Tanabe, H.; Chen, C. M.; Atwater, H. A.; "*Larger Grained Polycrystalline Si films obtained by Selective Nucleation and Solid Phase Epitaxy*"; Mat. Science and Engineering B, **73** (2000) 212-217
23. Kautzch, T.; Braun, A.; Wagemann, H. G.; "*Effect of Surface Topology of Amorphous Substrates on the Growth Mechanism and Grain Size of APCVD Grown Silicon for Solar Cell*"; Mat. Science and Engineering B, **73** (2000) 208-211
24. Ouwers, C. D.; Heiligers, H.; "*Recrystallization Processes in Polycrystalline Silicon*"; Appl. Phys. Lett., **26** n° 10 (1975), 569-571

25. Meyerson, B. S.; Janinski, J. M.; "*Silane Pyrolysis Rates for the Modeling of Chemical Vapor Deposition*"; J. Appl. Phys. **61** n° 2 (1987), 785-787
26. Valdes, J. L.; Mitchell, J. W.; Moskovsky, J. A.; "*Silane Alternatives for Silicon IC Manufacturing*"; 27° International SAMPE Technical Conference (1995), 315-327
27. Voltaix, Inc.; "*Material Safety Data Sheet for Silane*"; disponível em <<http://www.voltaix.com/msds/newsih4.htm>>. Acesso em 01/06/1999
28. Weerts, W. L. M.; de Croon, M. H. J. M.; Marin, G. B.; "*The Kinetics of the Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Polycrystalline Silicon from Silane*"; J. Electrochem. Soc.; **145** (1998), 1318-1330
29. Hashimoto, K.; Miura, K.; Masuda, T.; Toma, M.; Sawai, H.; Kawase, M.; "*Growth Kinetics of Polycrystalline Silicon From Silane by Thermal Chemical Vapor Deposition Method*"; J. Electrochem. Soc.; **137** (1990), 1000-1007
30. Hitchiman, M. L.; Kane, J. Widmer, A. E.; "*Polysilicon Growth Kinetics in a Low Pressure Chemical Vapor Deposition Reactor*"; Thin Solid Films; **59** (1979), 231-247
31. Coltrin, M. E.; Kee, R. J.; Miller, J. A.; "*A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics in a Chemical Vapor Deposition Reactor*"; J. Electrochem. Soc.; **131** (1984), 425-434
32. Claassen, W. A. P.; Bloem, J.; Valkenburg, W. G. J. N.; van den Brekel, C. H. J.; "*The Deposition of Silicon from Silane in a Low Pressure Hot-Wall System*"; J. Crystal Growth; **57** (1982), 259-266
33. van den Brekel, C. H. J.; Bollen, L. J. M.; "*Low Pressure Deposition of Polycrystalline Silicon from Silane*"; J Crystal Growth; **54** (1981), 310-322
34. Duchemin, M. J.; Bonnet, M. M.; Koelsh, M. F.; "*Kinetics of Silicon Growth under Low Hydrogen Pressure*"; J. Electrochem. Soc.; **125** (1978), 637-644
35. Bradshaw, S. E.; "*The Kinetics of Epitaxial Silicon deposition by the Hydrogen Reduction of Chlorosilanes*"; Int. J. Electronics, **21** n° 3 (1966), 205-227
36. Bradshaw, S. E.; "*The Effects of Gas Pressure and Velocity on Epitaxial Silicon Deposition by the Hydrogen Reduction of Chlorosilanes*"; Int. J. Electronics, **23** n° 4 (1967), 381-391
37. Eversteyn, F. C.; Severin, P. J. W.; van den Brekel, C. H. J.; Peek, H. L.; "*A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor*"; J. Electrochem. Soc, **117** n° 7 (1970), 925-931

38. Claassen, W. A. P.; Bloem, J.; "The Nucleation of CVD Silicon on SiO_2 and Si_3N_4 Substrates – I The $\text{SiH}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2$ system at high temperatures"; J. Electrochem Soc., **127** n° 1 (1980), 194-202
39. Hottier, F.; Cadoret, R.; "In Situ Observation of Polysilicon Nucleation and Growth"; J. Crystal Growth, **56** (1982), 304-312
40. Shimizu, T.; Ishihara, S.; "Effect of SiO_2 Surface Treatment on the Solid Phase Crystallization of Amorphous Silicon Films"; J. Electrochem. Soc., **142** n° 1 (1995), 298-302
41. Harbeke, G.; Krausbauer, L.; Steigmeier, E. F.; Widmer, A. e.; Kappet, H. F.; Neugebauer, G.; "Growth and Physical Properties of LPCVD Polycrystalline Silicon Films"; J. Electrochem Soc., **131** n° 3 (1984), 675-682
42. Hatalis, M. K.; Greve, D. W.; "Large Grain Polycrystalline Silicon by Low Temperature Annealing of Low Pressure Chemical Vapor Deposited Amorphous Silicon Films"; J. Appl. Phys. **63** n° 7 (1988), 2260-2266
43. Ibok, E.; Garg, S.; "A Characterization of the Effect of Deposition Temperature on Polysilicon Properties – Morphology, Dopability, Etchability and Polycide Properties"; J. Electrochem. Soc. **140** n° 10 (1993), 2927-2937
44. Iverson, R. B.; Reif, R.; "Recrystallization of Amorphized Polycrystalline Silicon Films on SiO_2 : Temperature Dependence of the Crystallization Parameters"; J. Appl. Phys. **62** n°5 (1987), 1675-1681
45. Zhao, Y.; Wang, W.; Yun, F.; Xu, Y.; Liao, X.; Ma, Z.; Yue, G.; Kong, G.; "Polycrystalline Silicon Films Prepared by Improved Pulsed Rapid Thermal Annealing"; Solar Energy & Solar Cells **62** (2000), 143 – 148
46. Loreti, S.; della Sala, D.; Garozzo, M.; "Morphological and Structural Effects of Excimer Laser Treatment of Amorphous Silicon"; Micron, **31** (2000), 299-307
47. Beers, A. M.; Hintzen, H. T. J. M.; Schaeken, H. G.; Bloem, J.; "CVD Silicon Structures Formed by Amorphous and Crystalline Growth"; J Crystal Growth; **54** (1981), 310-322
48. Kinsbron, E.; Sternhein, M.; Knoell, R.; "Crystallization of Amorphous Silicon Films During Low Pressure Chemical Vapor Deposition"; Appl. Phys. Lett., **42** n° 9 (1983), 835-837
49. Claassen, W. A. P.; Bloem, J.; "The Nucleation of CVD Silicon on SiO_2 and Si_3N_4 Substrates – I The $\text{SiH}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2$ system at low temperatures"; J. Electrochem Soc., **128** n° 6 (1981), 1353-1359

50. Voutsas, A. T.; Hatalis, M. K.; "Surface Treatment Effect on the Grain Size and Surface Roughness of as-Deposited LPCVD Polysilicon Films"; J. Electrochem. Soc., **140** n° 1 (1993), 282-288
51. Meakin, D.; Papadopoulou, K.; Friligkos, S.; Stoemenos, J.; Migliorato, P.; Economou, N. A.; "Pressure Dependence of the Growth of Polycrystalline Silicon by Low Pressure Chemical Vapor Deposition"; J. Vac. Sci. Technol. B **5** n° 6 (1987), 1547-1550
52. Joubert, P.; Loisel, B.; Chouan, Y.; Haji, L.; "The Effect of Low Pressure on the Structure of LPCVD Polycrystalline Silicon Films"; J. Electrochem. Soc. **134** n° 10 (1987), 2541-2545
53. Dimitrais, C. A.; Stoemenos, J.; Coxon, P. A.; Friligkos, S.; Antonopoulos, J.; Economou, N. A.; "Effect of Pressure on the Growth of Crystallites of Low Pressure Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon Films and the Effective Electron Mobility Under Normal Field in Thin Film Transistors"; J. Appl. Phys. **73** n°12 (1993), 8402-8411
54. Kamins, T. I.; Fischer-Colbrie, A.; "Effect of Total Deposition Pressure on the Structure of Polycrystalline Silicon Films"; Appl. Phys. Lett.; **71** n° 16 (1997) 2322-2324
55. Murata, J.; Arai, E.; Kudo, K.; "Arsenic Doping of Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon Using $\text{SiH}_4\text{-H}_2\text{-AsH}_3$ Gas System", J. Electrochem. Soc. **127** n° 5 (1980), 1188-1192
56. Mei, L.; Rivier, M.; Kwark, Y.; Dutton, R. W.; "Grain-Growth Mechanisms in Polysilicon" J. Electrochem. Soc. **129** n° 8 (1982), 1791-11795
57. Petrik, P.; Lehnert, W.; Schneider, C.; Fried, M.; Lohner, T.; Gyulai, J.; Ryssel, H.; "In situ Spectroscopic Ellipsometry for the Characterization of Polysilicon Formation Inside a Vertical Furnace"; Thin Solid films, **364** (2000) 150-155
58. Learn, A. J.; "Modeling of the Reaction for Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide"; J. Electrochem. Soc.; **132** (1985), 390-393
59. Harbeke, G.; Krausbauer, L.; Steigmeier, E. F.; Widmer, A. E.; Kappet, H. F.; Neugebauer, G.; "High Quality Polysilicon by Amorphous Low Pressure Chemical Vapor Deposition"; Appl. Phys. Lett., **42** n° 3 (1983), 249-251
60. Kamins, T. I.; Mandurah, M. M.; Sarawast, K. C.; "Structure and Stability of Low Pressure Chemically Vapor Deposited Silicon Films"; J. Electrochem.Soc.; **125** n° 6; (1978) 927-932
61. Rai-Choudhury, P.; Hower, P. L.; "Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon"; J. Electrochem. Soc. **120** n°12 (1973), 1761-1766

62. Karakostas, T.; Meakin, D.; Migliorato, p.; Stoemenos, J.; "*The Preferred Orientation of Silicon Films Grown by LPCVD at Relatively Low Temperatures*"; J. Mater. Sci. Lett., **7** n°7 (1988), 247-250
63. Chow, R.; Powell, R. A.; "*Activation and Redistribution of Implanted P and B in Polycrystalline Si by Rapid Thermal Processing*" J. Vac. Sci. Technol. A **3** n° 3 (1985), 892-895
64. Powell, R. A.; Chow, R.; "*Dopant Activation and Redistribution in As⁺-Implanted Polycrystalline Si by Rapid Thermal Processing*" J. Electrochem. Soc. **132** n° 1 (1985), 194-198